UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY NOV 30 '60

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN — **JOACHIM STAUFF** FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 172 | Oktober 1960 | Heft 2

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Labor für Hochpolymere, Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. und *Horst Martin*, Kalorimeter zur Messung spezifischer Wärmen an kleinen Substanzmengen (mit 17 Abbildungen in 19 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) 97

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

Zahn, Helmut und *Ehrenfried Nischwitz*, Untersuchungen an Kollagen. 4. Mitt.: Synthese von radioaktivem p, p′-Difluor-m, m′-Dinitrodiphenylsulfon und dessen Reaktion mit Kollagen (mit 12 Abbildungen in 13 Einzeldarstellungen und 10 Tabellen) 116

From the Department of Applied Chemistry Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Ishida, Yōichi, Osamu Amano and *Motowo Takayanagi*, Shape of Dielectric Absorptions in High Polymers (with 3 figures) 126

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Ishida, Yōichi, Osamu Amano and *Motowo Takayanagi*, Studies on Dielectric Properties of Polyacrylonitrile (with 9 figures) 129

Aus dem Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen

Adam, G., Mechanische Eigenschaften von Polystyrol und ihre molekular-physikalische Deutung (mit 5 Abbildungen und 1 Schema) 132

From the Department of Applied Science, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Nagamatsu, Kazuo, On the Viscoelastic Properties of Crystalline High Polymers (with 43 figures in 47 details) 141

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 124 Abbildungen in 149 Einzeldarstellungen, 1 Schema und 18 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Gieleßen, Johannes und *Jan Koppelmann*, Über die Druckabhängigkeit der elastischen Moduln von Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) bei Raumtemperatur (mit 9 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen) 162

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Kilian, H. G., H. Halboth und *E. Jenckel*, Röntgenographische Untersuchungen über das Schmelz- und Kristallisationsverhalten vom Polyterephthalsäureglykolester (PTGE) (mit 12 Abbildungen und 4 Tabellen) 166

From the Department of Physics, the Pennsylvania State University Park, Pennsylvania (USA)

Fitzgerald, Edwin R. and *Arthur E. Woodward*, Mechanical Resonance Dispersion in Polytetrafluorethylene Rods in Transverse Vibration (with 3 figures in 17 details) 177

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Kosfeld, R., Über die Beweglichkeit der Phenylkerne im amorphen Polystyrol (mit 6 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen) 182

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus den Farbwerken Hoechst A. G. vormals Meister, Lucius & Brüning, Frankfurt a. M.-Höchst

Leugering, H. J., Über die Kristallisation von Poly-4-methylpenten-1 aus der Schmelze (mit 2 Abbildungen) 184

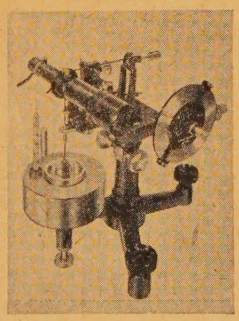
From the Central Research Inst. Ube Industries, Ltd. (Ube Kosan Kabushiki Kaisha) Ube-Shi, Yamaguchi-Ken (Japan)

Watanabe, K. and *T. Sasaki*, Nuclear Magnetic Resonance Study on the Water in Set Cement (with 3 figures) 185

Buchbesprechungen 186

Zur Besprechung eingegangene Bücher 189

Referate 190



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte de Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 131, 134, 135, 137, 140, 145, evtl. auch Einzelhefte dieser Bände erwünscht.

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35

Diesem Heft liegt ein Prospekt der **Akademischen Verlagsgesellschaft m.b.H., Frankfurt am Main,** bei. Wir bitten unsere Leser um Beachtung.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 172 | Oktober 1960 | Heft 2

Aus dem Labor für Hochpolymere, Universität Marburg/Lahn

Kalorimeter zur Messung spezifischer Wärmen an kleinen Substanzmengen*)

Von F. H. Müller und Horst Martin

Mit 17 Abbildungen in 19 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 20. Juni 1960)

1. Einleitung

Aus der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur erhält man Informationen über den thermodynamischen Zustand einer Substanz. Hochpolymere Materialien nehmen hinsichtlich der Frage des thermodynamischen Gleichgewichts und damit der spezifischen Wärme eine Sonderstellung ein. Gerade deshalb dürften derartige Messungen besonders aufschlußreich sein.

So war die Aufgabe gestellt, eine Methode zur Messung spezifischer Wärmen, insbesondere im Hinblick auf hochpolymere Substanzen, zu entwickeln.

Die Bedingungen hierfür waren:

1. Die Proben sollen über einen möglichst weiten Temperaturbereich untersucht werden: Die durch Kühlung mit flüssiger Luft relativ leicht erreichbare untere Grenze liegt bei − 180° C. Die obere Grenze ist jeweils die Zersetzungstemperatur der Substanzen. In besonderen Fällen, etwa für Teflon, liegt diese Temperatur bei ungefähr + 350° C.

2. Die Apparatur soll dazu dienen, die spezifische Wärme an den Meßproben zu bestimmen, an denen bestimmte Vorbehandlungen vorgenommen wurden. Somit stehen nur verhältnismäßig kleine Substanzmengen (maximal ein Gramm) zur Verfügung. Daher sollte angestrebt werden, bei den Messungen schon mit derart kleinen Mengen auszukommen.

3. Um Aussagen über Zustandsänderungen zu erhalten, die sich durch Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur anzeigen, sollte außerdem eine laufende Registrierung der Meßwerte erreicht werden. Dieses Prinzip der Registrierung hat den Vorteil, daß es mit Sicherheit – anders als eine punktweise Messung bei ausgewählten Temperaturwerten – eventuelle Unstetigkeiten erkennen läßt.

*) Diplomarbeit von *Horst Martin* (Marburg/Lahn 1960).

2. Verschiedene Methoden zur Messung spezifischer Wärmen

Die üblichen kalorimetrischen Methoden zur Messung der spezifischen Wärme wurden auf ihre Eignung für den beschriebenen Zweck geprüft. Danach schien es günstiger, einen etwas abgeänderten Weg zu gehen. Das hier entwickelte Verfahren ergänzt die existierenden kalorimetrischen Methoden dadurch, daß es auch Aussagen über die Zeitabhängigkeiten von Umwandlungen liefert.

Zunächst seien die gebräuchlichsten Meßmethoden dem hier entwickelten Verfahren gegenübergestellt.

a) Methode der Aufheiz- und Abkühlkurven

Diese Messungen lassen sich im Prinzip auf folgende Methode zurückführen:

Man bringt die Probe, die die Temperatur T hat, in ein Temperaturbad von der Temperatur T_0 und mißt den Temperaturangleich in Abhängigkeit von der Zeit. Abweichungen vom stetigen (monotonen) Temperaturverlauf geben Hinweise auf Umwandlungen und Unstetigkeiten der spezifischen Wärme.

Das Verfahren läßt sich dadurch abwandeln, daß man die Temperatur des Bades (z. B. Ofens) stetig erhöht oder erniedrigt. Solche Messungen wurden u. a. von *E. Jenckel* (1) beschrieben.

Man kann auch, statt die Temperatur der Meßprobe direkt zu verfolgen, die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem gleichfalls im Temperaturbad befindlichen Vergleichskörper messen. Diese Methode bezeichnet man als Differentialthermoanalyse (DTA) (2).

Solche Verfahren lassen zwar die Änderungen der spezifischen Wärme erkennen, geben jedoch nicht ohne weiteres die Möglichkeit, die spezifische Wärme quantitativ zu bestimmen.

b) Adiabatische Kalorimeter

Die exakteste Bestimmung der spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur gestattet das adiabatische Kalorimeter. Das Verfahren wurde bereits von *Nernst* (3) angegeben. Zahlreiche Untersuchungen wurden nach dieser Methode durchgeführt. *M. Dole* (4) hat sie für Kunststoffe in größerem Umfang angewandt.

Die Definition der spezifischen Wärme ist:

$$c(T) = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} . \qquad [1]$$

So führt man der Probe z. B. durch elektrische Heizung eine Wärmemenge ΔQ zu und mißt die Temperaturerhöhung ΔT (m ist die Masse der Probe).

Dabei ist es wichtig, daß die Probe, abgesehen von der meßbaren Wärmezufuhr ΔQ, adiabatisch isoliert bleibt. Man bringt, um Wärmeleitung nach außen zu vermeiden, die Probe in ein evakuiertes Gefäß. Die Wärmestrahlung wird ausgeschaltet, indem man die Wände des Gefäßes auf die Temperatur der Probe regelt. Die Messung wird dabei Punkt für Punkt durchgeführt. Nach jeder Wärmezufuhr wartet man, bis die Temperatur der Probe konstant bleibt.

Mit dieser Methode wird eine sehr hohe Genauigkeit erreicht, eine stetige Registrierung ist jedoch nicht möglich.

Bei hochpolymeren Substanzen besteht jedoch die Frage, wie lange man an jedem Meßpunkt warten soll. Nach einer Wärmezufuhr und nach Temperaturausgleich durch Wärmeleitung kann sich die Probentemperatur weiter durch langsame Umwandlungsprozesse ändern. Solche Prozesse können über Stunden (oder Tage) ablaufen, bis sich das (temperaturabhängige) Gleichgewicht z. B. zwischen kristalliner und amorpher Phase eingestellt hat. Im allgemeinen versucht man, eine gewisse Gleichgewichtseinstellung abzuwarten. So wird die Probe an jedem Meßpunkt „getempert", bis keine meßbaren Zustandsverschiebungen mehr auftreten. Dabei wird bei hinreichend hohen Temperaturen ein Endgleichgewicht stets erreicht, bei einem mittleren Temperaturbereich dagegen nicht. Erst bei tieferen Temperaturen ist wieder ein „Endzustand" nach jedem Meßpunkt anzunehmen.

c) Differenzkalorimeter (differential calorimeter)

Diese Methode wird von *J. Hoffman* (5) beschrieben und auf Kunststoffe angewandt.

Die Meßprobe befindet sich in einem Gefäß mit kühl- und heizbarem Mantel. Sie ist durch einen hohen Wärmewiderstand vom Mantel getrennt, damit die Temperaturdifferenzen in der Probe selbst klein bleiben gegen die Temperaturdifferenzen zwischen Mantel und Probe.

Bei der Messung steuert man die Temperatur T_M des Mantels so, daß die Temperaturdifferenz $(T_M - T)$ stets konstant bleibt (T ist die Temperatur der Probe). Bei einer positiven Temperaturdifferenz gilt für den Wärmestrom in der Probe:

$$\frac{dQ}{dt} = E\,(T_M - T) . \qquad [2]$$

Die Wärmeleitungskonstante E hängt von der Geometrie der Anordnung und der Wärmeleitung der Luft ab (t ist die Zeit)[1]. Nach Gl. [1] gilt nun:

$$\frac{dQ}{dt} = m \cdot c(T) \frac{dT}{dt} . \qquad [1a]$$

Aus [1a] und [2] folgt:

$$m\, c(T) \frac{dT}{dt} = E\,(T_M - T) . \qquad [3]$$

$(T_M - T)$ ist als konstant vorgegeben. E wird mit einer Eichsubstanz in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Gemessen wird der Gang der Temperatur der Probe in Abhängigkeit von der Zeit. Daraus läßt sich die spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen.

Diese Methode erlaubt eine stetige Registrierung, wenn auch die Auswertung etwas umständlich ist.

Wesentlich ist, daß man die Temperaturdifferenzen in der Meßprobe auch sehr klein halten kann, so daß Effekte nicht verschmiert werden.

d) Die hier entwickelte Methode

Das nachfolgend beschriebene Kalorimeter unterscheidet sich vom Differenzkalorimeter in der Arbeitsweise, nicht aber im prinzipiellen Aufbau. Gl. [3] lautet:

$$m\, c(T) \frac{dT}{dt} = E\,(T_M - T) .$$

Im Gegensatz zum Differenzkalorimeter wird die Manteltemperatur als Funktion der Zeit vorgegeben und die Temperaturdifferenz $(T_M - T)$ in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Ein so abgeändertes Verfahren hat einen Vorteil, falls man für den Gang der Manteltemperatur eine einfache Funktion, z. B. lineare Aufheizung oder Abkühlung wählt. Dann registriert man mit der Temperaturdifferenz $(T_M - T)$ eine Größe, die in gewisser, doch oft ausreichender Näherung der spezifischen Wärme direkt proportional ist. Weiterhin ist nach Gl. [2] die Fläche

$$\int_{t_a}^{t_b} E(T_M - T)\, dt = \int_{t_a}^{t_b} \dot{Q}\, dt = Q_b - Q_a$$

unmittelbar der in der Zeit $(t_b - t_a)$ in die Probe transportierten Wärme proportional. So kann man $c(T)$ und $(Q_b - Q_a)$ direkt aus den Meßkurven ablesen.

Besonders wesentlich aber ist, daß dieses abgeänderte Verfahren es gestattet, durch eine doppelte Anordnung einmal den Wasserwert des leeren Meßröhrchens zu kompensieren und zum anderen die spezifische Wärme zweier Proben direkt zu vergleichen. Hierdurch verbindet man die Vorteile des Differenzkalorimeters mit den Vorteilen der Differentialthermoanalyse und kann erreichen, daß man mit unerwartet kleinen Substanzmengen auskommt.

Auf den anderen Gesichtspunkt, den Zeiteffekt, der bei der Diskussion der Messungen an hochpolymeren Substanzen u. U. wesentlich sein kann, wurde bereits hingewiesen.

Beim adiabatischen Kalorimeter sind die Wartezeiten je nach den Gleichgewichtseinstellzeiten verschieden lang. Beim Differenzkalorimeter ändert sich die Aufheizgeschwindigkeit umgekehrt proportional der spezifischen Wärme. Man könnte sagen, daß

[1]) Wärmeübergänge durch Strahlung und Konvektion werden bei der Eichung einschließlich ihrer Temperaturabhängigkeit in E erfaßt.

die „Meßgeschwindigkeit" bei diesen beiden Verfahren nicht konstant ist. Die Meßwerte sagen nichts Quantitatives über den zeitlichen Ablauf einer Umwandlung aus. Im Gegensatz hierzu wird bei der hier entwickelten Methode sozusagen mit einer konstanten Meßgeschwindigkeit (entsprechend der Aufheizgeschwindigkeit des Mantels) gearbeitet, ohne Rücksicht auf die Gleichgewichtseinstellung. Durch mehrere Messungen mit jeweils anderer Aufheizgeschwindigkeit sollten sich also Schlüsse auch auf die Zeitabhängigkeit der Umwandlungen ziehen lassen.

Ein weiterer Vorzug des Verfahrens besteht darin, daß sich die Messung selbst weitgehend automatisieren läßt. Hierdurch erscheint es möglich, Reihenmessungen in größerem Umfang durchzuführen.

2. Wirkungsweise des Kalorimeters

a) Allgemeine Voraussetzungen

Die nachfolgend zusammengestellten Bezeichnungen werden verwendet:

$(-)\,Q$	cal	die zugeführte (oder entzogene) Wärme
$(-)\,\dot{Q}$	cal/sec	der Wärmestrom in die (oder aus der) Probe
T_0	Grad	Ausgangstemperatur
T_M	Grad	Temperatur des Mantels
T	Grad	Temperatur der Meßprobe
E	cal/Grad sec	Wärmeleitungskonstante
$(-)\,a$	Grad/sec	Aufheiz- (bzw. Abkühl-) geschwindigkeit
t	sec	Zeit
m	Gramm	Masse
c	cal/Gramm Grad	spezifische Wärme
$W = mc$	cal/Grad	Wasserwert.

Als prinzipielle Versuchsanordnung soll sich in einem zylindrischen Rohr (Mantel), durch eine Luftschicht getrennt, die gleichfalls zylindrische Meßprobe befinden. Diese Anordnung ermöglicht gut eine Berechnung des Wärmeübergangs in die Probe und hat auch andere versuchstechnische Vorteile. Dabei sei vorausgesetzt:

α) Der Wärmetransport in die Meßprobe soll durch die Wärmeleitung der Luftschicht bestimmt sein. (Die sonstigen Wärmeübergänge, insbesondere der Strahlungsanteil, können, wie noch gezeigt wird, durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen hinreichend klein gehalten werden. In den Messungen werden diese Anteile außerdem durch Eichung erfaßt.)

β) Die Wärmeleitungskonstante E sei temperaturunabhängig. (Die Temperaturabhängigkeit von E wird vor allem durch die Wärmeleitfähigkeit der Luft gegeben. Die über größere Temperaturbereiche – z. B. zwischen 0° C und 300° C – immerhin beträchtliche Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Luft wird in den Messungen durch Eichung berücksichtigt.)

γ) Die Wärmeleitfähigkeit der Probe sei groß gegen die Wärmeleitfähigkeit der Luftschicht, so daß man den Temperaturabfall innerhalb der Meßprobe gegen die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Probe vernachlässigen kann.

δ) Die spezifische Wärme sei nicht zeitabhängig, d. h. es sollen zunächst zeitabhängige Umwandlungen ausgeschlossen werden (die Umwandlungsgeschwindigkeiten sollen groß sein gegen die Meßgeschwindigkeit).

In den Meßkurven werden T_M und $(T_M - T)$ registriert. Aus Gl. [3] folgt:

$$c(T) = \frac{E\,(T_M - T)}{m \cdot \dfrac{dT}{dt}}\,.$$

Addiert und subtrahiert man im Nenner dieser Gleichung $\frac{dT_M}{dt}$, so folgt:

$$c(T) = \frac{E\,(T_M - T)}{m\left[\dfrac{dT_M}{dt} - \dfrac{d\,(T_M - T)}{dt}\right]}\,. \qquad [3a]$$

Mit dieser Gleichung läßt sich $c(T)$ aus den Meßkurven berechnen.

Die Temperatur des Mantels soll stets zeitlich linear geändert werden:

$$T_M = T_0 + a\,t$$
$$\frac{dT_M}{dt} = a\,. \qquad [4]$$

Diese Voraussetzung erleichtert nicht nur die Auswertung der Meßkurven nach Gl. [3a], sondern erlaubt darüber hinaus bestimmte Näherungslösungen, wodurch die Auswertung der Messungen noch weiter vereinfacht wird. Experimentell läßt sich eine solche zeitlich lineare Temperaturänderung des Mantels über einen hinreichend großen Temperaturbereich stets erreichen.

b) Messung konstanter spezifischer Wärmen

Besonders übersichtlich wird die Wirkungsweise des Kalorimeters, wenn die spezifische Wärme der Meßprobe temperaturunabhängig ist.

Dann erhält man aus Gl. [1] durch Integration:

$$Q - Q_0 = m\,c\,(T - T_0)\,. \qquad [1b]$$

Gl. [2] lautet:

$$\dot{Q} = E\,(T_M - T)\,. \qquad [2b]$$

Die Temperatur des Mantels soll zeitlich linear geändert werden:

$$T_M = T_0 + a\,t\,. \qquad [4b]$$

Durch Einsetzen der Gl. [1b] und [4b] in Gl. [2b] erhält man die Differentialgleichung:

$$\dot{Q} = E\left(\frac{Q_0}{m\,c} - \frac{Q}{m\,c} + a\,t\right). \qquad [5]$$

Die Lösung des homogenen Teils der Differentialgleichung lautet:

$$Q = K \cdot e^{-\frac{E}{mc}t}\,.$$

Eine partikuläre Lösung des inhomogenen Teils erhält man mit Hilfe des Ansatzes:

$$Q_s = A\,t + B$$

$$Q_s = A = E\left(\frac{Q_0}{m\,c} - \frac{Q}{m\,c} + a\,t\right)$$

und durch Koeffizientenvergleich:

$$A = a\,m\,c$$

$$B = Q_0 - \frac{a\,m^2\,c^2}{E}\,.$$

Damit lautet die spezielle Lösung:

$$Q_s = Q_0 + a\,m\,c\,t - \frac{a\,m^2\,c^2}{E}\,.$$

Die allgemeine Lösung ergibt sich als Summe der allgemeinen Lösung des homogenen Teils und einer speziellen Lösung, also hier:

$$Q = Q_0 + a\,m\,c\,t - \frac{a\,m^2\,c^2}{E} + K \cdot e^{-\frac{E}{mc}t}\,. \qquad [6]$$

Oder es gilt für die Temperatur der Probe mit Gl. [1b]:

$$T = T_0 + a\,t - \frac{a\,m\,c}{E} + K_T \cdot e^{-\frac{E}{mc}t}\,. \qquad [7]$$

Zur Zeit $t = 0$ sollen die Temperaturen des Mantels und der Probe gleich sein:

$$T\,(0) = T_0\,.$$

Daraus bestimmt sich die Konstante:

$$K_T = \frac{a\,m\,c}{E} \quad \text{bzw.} \quad K = \frac{a\,m^2\,c^2}{E}\,.$$

Übersichtlich schreibt man jetzt die Lösung der Differentialgleichung wie folgt:

$$Q = Q_0 + a\,m\,c\,t - \frac{a\,m^2\,c^2}{E}\left(1 - e^{-\frac{E}{mc}t}\right) \qquad [8]$$

$$T = T_0 + a\,t - \frac{a\,m\,c}{E}\left(1 - e^{-\frac{E}{mc}t}\right). \qquad [9]$$

In Gl. [9] stellen die beiden ersten Glieder die seitlich lineare Temperaturänderung $T_M\,(t)$ des zylindrischen Mantels dar. Der letzte Teil gibt die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Probe an.

Wenn man aufheizt, ist a positiv und damit die Temperaturdifferenz $(T_M - T)$ positiv. Der Mantel hat dann die höhere Temperatur. Bei Abkühlung hat umgekehrt die Probe die höhere Temperatur. Wird t groß gegen mc/E, so kann man den Exponentialausdruck gegen 1 vernachlässigen und bekommt als Temperaturverlauf der Probe die dem Temperaturanstieg des Mantels parallele Gerade:

$$T = T_M - \frac{a\,m\,c}{E}\,;$$

$$T_M - T = \frac{a\,m}{E}\,c\,: \qquad [10]$$

Durch Messen der Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Probe läßt sich eine konstante spezifische Wärme bestimmen, falls man den Einlaufvorgang abwartet. In diesem quasistationären Zustand wird in Gl. [3a]

$$\frac{d\,(T_M - T)}{dt} = 0\,.$$

In Abb. 1 sind T_M und T in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

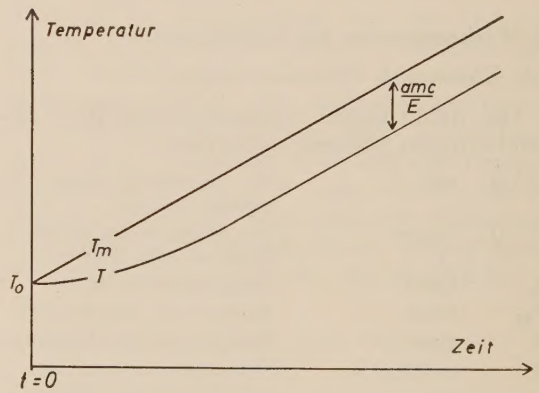


Abb. 1. Temperaturverlauf des Mantels und der Probe bei konstanter spezifischer Wärme

c) Messung der spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur

Im allgemeinen ist die spezifische Wärme keine Konstante, sondern ändert sich mit der Temperatur. Es soll gezeigt werden, daß man auch dann mit Hilfe von Gl. [10] die spezifische Wärme hinreichend genau ermitteln kann, wenn man die Versuchsbedingungen geeignet wählt. Dabei sei vorausgesetzt, daß in dem betrachteten Temperaturbereich keine Umwandlungen stattfinden. Unstetigkeiten der spezifischen Wärme, starke Änderung in einem engen Temperaturintervall und vor allem das Auftreten von Umwandlungen sollen im Rahmen dieser Näherung als Sonderfälle behandelt werden.

Zur Abschätzung setzt man zweckmäßig den Wasserwert $W(T) = mc(T)$ in die Gl. [3] ein:

$$T_M - T = \frac{W}{E}\,\frac{dT}{dt}\,.$$

Differenziert man diese Gleichung nach der Zeit, so folgt:

$$\frac{d\,(T_M - T)}{dt} = \frac{1}{E}\frac{dW}{dT}\left(\frac{dT}{dt}\right)^2 + \frac{W}{E}\frac{d^2T}{dt^2}, \quad [11]$$

wobei für

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dW}{dT}\,\frac{dT}{dt}$$

eingesetzt wurde. Gl. [3a] lautet:

$$T_M - T = \frac{W}{E}\left[\frac{dT_M}{dt} - \frac{d\,(T_M - T)}{dt}\right].$$

Hierin wird

$$\frac{d\,(T_M - T)}{dt}$$

aus Gl. [11] eingesetzt:

$$T_M - T = \frac{W}{E}\left[\frac{dT_M}{dt} - \frac{1}{E}\frac{dW}{dT}\left(\frac{dT}{dt}\right)^2 - \frac{W}{E}\frac{d^2T}{dt^2}\right].$$

Nun ist, wegen der linearen Aufheizung:

$$\frac{dT_M}{dt} = a$$

und damit wird:

$$(T_M - T)_{W=W(T)} = \frac{a}{E}\,W\left[1 - \frac{1}{E\,a}\frac{dW}{dT}\left(\frac{dT}{dt}\right)^2 - \frac{W}{E\,a}\frac{d^2T}{dt^2}\right]. \quad [12]$$

Für $W = \text{const.}$ folgt:

$$(T_M - T)_{W=\text{const}} = \frac{a}{E}\,W\left[1 - \frac{W}{E\,a}\frac{d^2T}{dt^2}\right]. \quad [12a]$$

Mit Hilfe von Gl. [12] läßt sich sofort abschätzen, welche Glieder bei der Auswertung der Meßkurven berücksichtigt werden müssen.

Den Einfluß des Gliedes $\frac{W}{E\,a}\frac{d^2T}{dt^2}$ auf die Meßgröße $(T_M - T)$ erkennt man, wenn man aus Lösung [8], also für konstantes c, $\frac{d^2T}{dt^2}$ einsetzt. Dann folgt diese Lösung:

$$(T_M - T)_{W=\text{const}} = \frac{a}{E}\,W\left[1 - e^{-\frac{E}{W}t}\right];$$

bei konstantem c und für lineare Änderungen von c verschwindet das Glied $\frac{W}{E\,a}\frac{d^2T}{dt^2}$ im quasistationären Zustand. Für nichtlineare Änderungen der spezifischen Wärme, besonders bei Unstetigkeiten der spezifischen Wärme, wird $\frac{d^2T}{dt^2}$ ungleich Null. Dann muß das Glied $\frac{W}{E\,a}\frac{d^2T}{dt^2}$ berücksichtigt werden; dies wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Zur Bestimmung der günstigsten Versuchsbedingungen sollen folgende Voraussetzungen gelten:

α) Nach Vergleich verschiedener Meßergebnisse kann man in Bereichen, in denen keine Umwandlungen stattfinden, für $c(T)$ eine Änderung von maximal 1% pro Grad Temperaturerhöhung annehmen. Bei einem Wasserwert:

$$W = 1\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad}}$$

ist demgemäß, mit 1% Änderung pro Grad Temperaturerhöhung:

$$\frac{dW}{dT} \simeq 0{,}01\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad}^2}.$$

β) Die spezifische Wärme sei in einem hinreichend großen Temperaturbereich eine lineare Funktion der Temperatur.

γ) Das System soll sich im quasistationären Zustand befinden, daß man mit Forderung β) das Glied $\frac{W}{E\,a}\frac{d^2T}{dt^2} = 0$ setzen darf.

Die Gl. [12] und [12a] unterscheiden sich durch das Glied:

$$\frac{1}{E\,a}\frac{dW}{dT}\left(\frac{dT}{dt}\right)^2.$$

Will man zur Bestimmung spezifischer Wärmen in Abhängigkeit von der Temperatur mit dem ersten Glied der Gl. [12] bzw. [12a] auskommen, so ist unter den gestellten Bedingungen zu fordern:

$$\left|\frac{1}{E\,a}\frac{dW}{dT}\left(\frac{dT}{dt}\right)^2\right| \ll 1.$$

Soll die Meßgenauigkeit kleiner oder gleich $\pm$ 1% sein, ergibt sich daraus die Ungleichung:

$$\left|\frac{1}{E\,a}\frac{dW}{dT}\left(\frac{dT}{dt}\right)^2\right| \leq 0{,}01.$$

Nun ist unter den gestellten Bedingungen:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)^2 \leq a^2.$$

Dies bedeutet, daß der Temperaturanstieg des Mantels größer ist als der Temperaturanstieg der Meßprobe. Dann muß die Ungleichung

$$\left|\frac{1}{E\,a}\frac{dW}{dT}\left(\frac{dT}{dt}\right)^2\right| \leq \left|\frac{a}{E}\frac{dW}{dT}\right| \leq 0{,}01$$

erfüllt sein, damit Gl. [10] – das entspricht dem ersten Glied aus Gl. [12] – zur Bestimmung von spezifischen Wärmen ausreicht.

Die Größe $\left|\frac{a}{E}\cdot\frac{dW}{dT}\right|$ läßt sich jedoch aus meßtechnischen Gründen nicht beliebig verkleinern. Da $(T_M - T)$ als wesentliche Meßgröße hinreichend genau bestimmt werden muß, ist andererseits zu fordern:

$$0{,}1^\circ\,\text{C} \leq T_M - T \leq \frac{a}{E}\,W\left[1 - \frac{a}{E}\frac{dW}{dT}\right].$$

Hier wurde $a^2 \approx \left(\frac{dT}{dt}\right)^2$ in Gl. [12] eingesetzt, wobei nach den gestellten Voraussetzungen $\frac{d^2T}{dt^2} = 0$ sein soll.

Dann ist zu untersuchen, ob sich die Aufheizgeschwindigkeit a, die Geometrie der Meßanordnung – daraus folgt E – und der Wasserwert der Probe W so einrichten lassen, daß die obigen Ungleichungen erfüllt werden können.

Die praktische Bedeutung dieser Forderung erkennt man aus Gl. [3a]:

$$W(T) = m\,c\,(T) = \frac{E\,(T_M - T)}{\frac{dT_M}{dt} - \frac{d\,(T_M - T)}{dt}},$$

wobei

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT_M}{dt} - \frac{d(T_M - T)}{dt}$$

eingesetzt wurde. Man hat die Versuchsbedingungen – d. h. die Größen a, E und W – so zu wählen, daß der Temperaturverlauf der Meßprobe möglichst wenig vom linearen Temperaturverlauf des Mantels abweicht, damit

$$\frac{dT}{dt} \simeq \frac{dT_M}{dt} = a$$

wird. Dabei muß aber die Temperaturdifferenz $(T_M - T)$ – als wesentliche Meßgröße – noch hinreichend genau meßbar sein.

Die Geometrie der Meßanordnung wurde so eingerichtet, daß

$$E = 0{,}5\,\frac{\text{cal}}{\text{grad min}}$$

ist. Wählt man eine Aufheizgeschwindigkeit

$$a = 0{,}5\,\frac{\text{grad}}{\text{min}}, \quad \text{so wird} \quad \frac{a}{E} = 1\,\frac{\text{grad}^2}{\text{min}}.$$

Bei einer Änderung von 1% pro Grad Temperaturerhöhung für $c(T)$ bekommt man die folgende Abschätzung:

Für $W(T) = 1\,\frac{\text{cal}}{\text{grad}}$

wird $\frac{a}{E}\frac{dW}{dT} = 0{,}01$ und $T_M - T = 1°\,\text{C}$.

Für $W(T) = 0{,}1\,\frac{\text{cal}}{\text{grad}}$

wird $\frac{a}{E}\frac{dW}{dt} = 0{,}001$ und $T_M - T = 0{,}1°\,\text{C}$.

In diesen Grenzen darf, wenn $\frac{a}{E} = 1\,\frac{\text{grad}^2}{\text{min}}$ vorgegeben ist, der Wasserwert der Meßprobe variieren. Es sei hier vorweggenommen, daß dies auch praktisch erreichbar ist. Wichtig ist, daß man hier – im Gegensatz zu allen anderen Verfahren – kleine Wasserwerte wählen muß.

Andererseits könnte man, wenn

$$E = 0{,}5\,\frac{\text{cal}}{\text{grad min}}$$

durch die Meßanordnung vorgegeben ist, innerhalb der Grenzen der Abschätzung die Aufheizgeschwindigkeit a zwischen 5 und $0{,}05\,\frac{\text{grad}}{\text{min}}$ wählen.

Wenn man zusätzlich verlangt, daß für nichtlineare Änderungen der spezifischen Wärme das bei dieser Abschätzung nicht berücksichtigte Glied $\frac{W}{aE}\frac{d^2T}{dt^2}$ klein gegen 1 ist, gilt es Aufheizungsgeschwindigkeiten, die größer als $1\,\frac{\text{grad}}{\text{min}}$ sind, zu vermeiden. Hierzu wird im nächsten Abschnitt eine Abschätzung gegeben.

d) Messung einer Sprungstelle der spezifischen Wärme

Es sei als nächstes der Fall betrachtet, daß die spezifische Wärme für den Bereich

$T < T_x$ den Wert c und für den Bereich $T > T_x$ den Wert $(c + \Delta c)$ annimmt.

Die Sprungstelle werde zur Zeit $t = t_x$ erreicht.

Für $t > t_x$ ist also eine neue Differentialgleichung herzuleiten. Die unabhängige Variable sei t^*, die sich von t durch eine Zeittransformation unterscheidet:

$$t^* = t - t_x \quad \text{für} \quad t > t_x.$$

Dann gelten sinngemäß die Gl. [1b], [2b] und [4b]:

$$Q - Q_0 = m\,(c + \Delta c)\,(T - T^*_{M_0}) \qquad [1c]$$

$$\dot{Q} = E\,(T_M - T) \qquad [2c]$$

$$T_M = T^*_{M_0} + a\,t^*. \qquad [4c]$$

$Q_0{}^*$ und $T^*_{M_0}$ unterscheiden sich um konstante Beträge von Q_0 bzw. T_0:

$$\text{z. B. } T^*_{M_0} = T_0 + a\,t_x.$$

Man gelangt über die der Gl. [5] analoge Differentialgleichung zu einer der Formel [7] entsprechenden Lösung:

$$T = T^*_{M_0} + a\,t^* - \frac{a\,m\,(c + \Delta c)}{E} + K_T{}^* \cdot e^{-\frac{E\,t^*}{m\,(c+\Delta c)}}.$$

Die Anfangsbedingung folgt aus Lösung [8] für $t = t_x$, man erhält daraus:

$$K_T{}^* = \frac{a\,m\,(c + \Delta c)}{E} - \frac{a\,m\,c}{E}\left(1 - e^{-\frac{E\,t_x}{m\,c}}\right).$$

Für $t_x \gg \frac{m\,c}{E}$ ist die Exponentialfunktion wiederum klein gegen 1, und es gilt:

$$K_T{}^* = \frac{a\,m\,\Delta c}{E}.$$

Die neue Lösung lautet damit:

$$T = T^*_{M_0} + a\,t^* - \frac{a\,m\,c}{E} - \frac{a\,m\,\Delta c}{E}\left(1 - e^{-\frac{E\,t^*}{m\,(c+\Delta c)}}\right).$$

Diese Gleichung soll noch auf die Zeitskala von Lösung [8] transformiert werden:

$$T = T_0 + a\,t - \frac{a\,m\,c}{E} - \frac{a\,m\,\Delta c}{E}\left(1 - e^{-\frac{E\,(t - t_x)}{m\,(c+\Delta c)}}\right). \qquad [13]$$

Bei einem Sprung der spezifischen Wärme stellt sich das System mit einer gewissen Verzögerung auf den neuen Wert ein. Dieses Ver-

halten wurde in Abb. 2 dargestellt. Die Zeitkonstante beträgt hierbei:

$$\tau = \frac{m\,(c + \Delta c)}{E}\,.$$

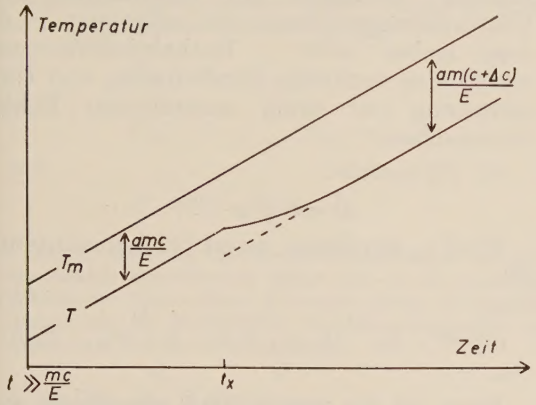


Abb. 2. Temperaturverlauf von Mantel und Probe bei einem Sprung der spezifischen Wärme

Man kann nun untersuchen, welche Forderungen zu erfüllen sind, damit sprunghafte Änderungen von $c(T)$ – und damit auch große Änderungen von $c(T)$ in kleinen Temperaturbereichen – durch $(T_M - T)$ mit einer verlangten Schärfe abgebildet werden. Die Zeitkonstante muß klein bleiben gegen ein Zeitintervall, in welchem sich die spezifische Wärme wesentlich ändert. Auch diese Forderung führt zu kleinen Wasserwerten. Im Rahmen der bisher festgelegten Versuchsbedingungen erhält man:

Für

$$W = 1\,\frac{\text{cal}}{\text{grad}} \qquad \tau = 2\ \text{min}.$$

Und für

$$W = 0{,}1\,\frac{\text{cal}}{\text{grad}} \qquad \tau = 0{,}2\ \text{min}.$$

Der Wert $\tau = 2$ min entspricht etwa den experimentellen Gegebenheiten. Da man zur Messung die Substanz in ein Gefäß füllen muß, wird die Zeitkonstante τ durch den Wasserwert des Gefäßes und den Wasserwert der Meßprobe bestimmt. Durch ein Differenzmeßverfahren ist es aber möglich, die Temperaturdifferenz, die der Wasserwert des Gefäßes in der Meßgröße $(T_M - T)$ verursacht, zu kompensieren. Diese Differenzmethode wird in Abschnitt (g) behandelt.

Mit der Zeitkonstanten $\tau = 2$ min und einer Aufheizgeschwindigkeit $a = 0{,}5\,\frac{\text{grad}}{\text{min}}$ würde ein Sprung der spezifischen Wärme auf 1 bis 2 Grad als Unschärfe verschleifen. Mit einer langsameren Aufheizgeschwindigkeit läßt sich der Temperaturbereich dieser Unschärfe verkleinern. Immer dann, wenn $\frac{dW}{dT}$ groß ist, ist es zweckmäßig, die Aufheizgeschwindigkeit klein zu wählen.

e) Registrierung von Umwandlungen

Um Gl. [10] zur Messung von spezifischen Wärmen anwenden zu können, wurde der Fall, daß in dem betrachteten Temperaturbereich nennenswerte Umwandlungen ablaufen, ausgeschlossen. Als nächstes soll untersucht werden, wie Umwandlungen durch die Meßgröße $(T_M - T)$ registriert werden.

Im allgemeinen werden Umwandlungen in einem bestimmten Temperaturbereich auftreten. Als Spezialfall soll hier ein Umwandlungspunkt behandelt werden; d. h. die Umwandlung soll ablaufen, wenn die Meßprobe eine bestimmte Temperatur erreicht hat, wobei die Temperatur der Meßprobe bis zum völligen Ablauf der Umwandlung konstant bleibt. Diese Annahme läßt sich verallgemeinern, indem man den Umwandlungsbereich als Aneinanderreihung solcher Umwandlungs-„punkte" betrachtet. Es sei zunächst vorausgesetzt, daß die spezifische Wärme vor und nach der Umwandlung konstant ist. Diese Voraussetzung bedeutet keine Einschränkung der abgeleiteten Zusammenhänge.

Erreicht die Probe einen Umwandlungspunkt, so soll die Temperatur der Probe bis zum Ablauf der Umwandlung konstant bleiben:

$$T = T_u = \text{const}. \qquad [1\text{d}]$$

Gl. [2] gilt wie bisher:

$$\dot{Q} = E\,(T_M - T)\,. \qquad [2\text{d}]$$

Gegenüber Gl. [4] wird die Zeitzählung und damit die Ausgangstemperatur geändert:

$$T_M = T^*_{M_0} + a\,t^*\,. \qquad [4\text{d}]$$

t^* sei wieder die unabhängige Variable, die sich von t durch eine Zeittransformation unterscheidet. Wenn die Umwandlung von $t = t_x$ bis $t = t_y$ läuft, so gilt:

$$t^* = t - t_x \quad \text{für} \quad t_x < t < t_y$$
$$t_u = t_y - t_x\,.$$

Die obigen Bezeichnungen [1d], [2d] und [4d] gelten also von t_x bis t_y, ebenso die daraus hergeleitete Differentialgleichung und deren Lösung:

$$\dot{Q} = E\,(T^*_{M_0} - T_u + a\,t^*)$$
$$Q = E\,t^*\,(T^*_{M_0} - T_u) + E\,\frac{a}{2}\,t^{*2} + \text{const}.$$

Für $t^* = 0$ soll $Q(0) = Q_x$ sein:

$$Q - Q_x = E\left[t^*\,(T^*_{M_0} - T_u) + \frac{a}{2}\,t^{*2}\right].$$

Die Temperaturdifferenz $(T^*_{M_0} - T_u)$ findet man aus der Lösung [8] für $t = t_x$:

$$T^*_{M_0} - T_u = [T_M - T]_x = \frac{a\,m\,c}{E}\left(1 - e^{-\frac{E}{mc}\,t_x}\right).$$

Wenn man für $t_x \gg \frac{m\,c}{E}$ – d. h. der vorhergehende Einlaufvorgang soll bereits abgeklungen sein – diese Temperaturdifferenz und $t^* = t - t_x$ einsetzt, gilt:

$$Q - Q_x = E\left[\frac{a\,m\,c}{E}\,(t - t_x) + \frac{a}{2}\,(t - t_x)^2\right].$$

Die während der Umwandlung in die Probe transportierte Wärme ist:

$$Q_y - Q_x = E\left[\frac{a\,m\,c}{E}(t_y - t_x) + \frac{a}{2}(t_y - t_x)^2\right].$$

Der erste Anteil gibt die spezifische Wärme an, der zweite Teil die Umwandlungswärme. Die auftretenden latenten Wärmen werden also unabhängig von der spezifischen Wärme registriert.

Dabei ergibt sich, daß man auch für einen scharfen Umwandlungspunkt statt einer δ-Funktion eine Fläche registriert, also die latenten Wärmen bestimmen kann. Abb. 3 zeigt T und T_M in Abhängigkeit von der Zeit und die den Wärmen proportionalen Flächen.

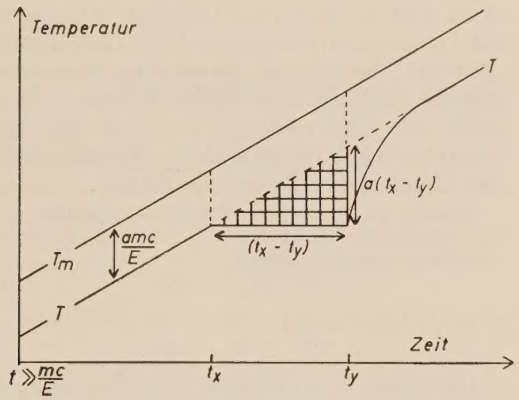


Abb. 3. Temperaturverlauf von Mantel und Probe an einem Umwandlungspunkt

Nach der Umwandlung stellt sich die Temperaturdifferenz $(T_M - T)$ wieder proportional zur spezifischen Wärme ein.

Für $t_x \gg \frac{mc}{E}$ gilt dann die Gl. [8] analoge Lösung mit anderen Anfangsbedingungen:

$$T = \underbrace{T_0 + a\,t}_{T_M} - \frac{a\,m\,c}{E} - a\,(t_y - t_x)\cdot e^{-\frac{E}{mc}(t - t_y)}.$$

Ändert sich die spezifische Wärme bei der Umwandlung, gilt für die Gl. [13] analoge Lösung:

$$T = T_0 + a\,t - \frac{a\,m\,c}{E} - \frac{a\,m\,\Delta c}{E}\left(1 - e^{-\frac{E(t-t_y)}{m(c+\Delta c)}}\right) - a\,(t_y - t_x)\cdot e^{-\frac{E(t-t_y)}{m(c+\Delta c)}}.$$

Für $(t - t_y) \gg \frac{mc}{E}$ bzw. $\frac{m\,(c + \Delta c)}{E}$ gilt erneut:

$$T = T_M - \frac{a\,m\,c}{E}$$

oder:

$$T = T_M - \frac{a\,m\,(c + \Delta c)}{E}.$$

f) Bestimmung von Enthalpiedifferenzen

Eine Auswertung der Meßkurven nach den hier abgeleiteten Gesichtspunkten statt nach Gl. [3a] bedeutet nicht nur eine Vereinfachung. Besonders zur Bestimmung von Umwandlungswärmen und allgemein – da man isobar mißt – Enthalpiedifferenzen würde eine vorherige Umrechnung und Umzeichnung nur einen zusätzlichen Fehler verursachen.

Gl. [2] lautete:

$$\dot{Q} = E\,(T_M - T).$$

Wird c_p gemessen, so ist bei konstantem[2]) E:

$$\int_{T_a}^{T_b} c_p\,dT = Q_b - Q_a = \int_{t_a}^{t_b} \dot{Q}\,dt = E\int_{t_a}^{t_b} (T_M - T)\,dt.$$

Dann ist die von t_a bis t_b der Probe zugeführte Wärme proportional der Fläche unter $(T_M - T)$. Das gilt unabhängig von der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit.

Man kann also aus Meßkurven mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten die den Wärmemengen proportionalen Flächen direkt miteinander vergleichen.

g) Zwillingsdifferenzkalorimeter

In der Einleitung wurde das Differenzkalorimeter von *Hoffman* beschrieben. Die Bezeichnung „Differenzkalorimeter" wurde für dieses Gerät gewählt, weil der Wärmestrom in die Probe durch die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Probe entsteht. In diesem Sinne ist auch das hier beschriebene Gerät ein Differenzkalorimeter. Hier wird aber, wie nachfolgend gezeigt wird, noch zusätzlich eine Differenzmessung zwischen Meß- und Vergleichsprobe durchgeführt. Danach wäre eine sinngemäße Bezeichnung „Zwillingsdifferenzkalorimeter".

Beim praktischen Aufbau des Kalorimeters muß die zu messende Substanz in ein Gefäß, etwa in eine Kupferkapsel, gefüllt werden. So registriert man zwangsläufig in einer einfachen Anordnung stets den Wasserwert des Gefäßes $W_0 = m_0\,c_0$ mit. Man muß diese Größe, die ja auch temperaturabhängig ist, in einer Leermessung bestimmen oder berechnen und bei der Auswertung berücksichtigen. Im Gegensatz zu dem Differenzverfahren, wie es von *Hoffman* angewendet wird, ist es bei dem hier benutzten Verfahren jedoch möglich – durch eine doppelte Anordnung – den Wasserwert des Gefäßes zu kompensieren, daß dieser nicht mit registriert wird.

[2]) Ist E über einen größeren Temperaturbereich nicht als konstant anzusehen, so läßt sich mit hinreichender Genauigkeit für E ein linearer Ansatz machen, und man hat ein Korrekturglied zu berücksichtigen.

Wenn die Systeme 1 und 2 in ihren kalorischen und geometrischen Daten übereinstimmen, gilt:

$$E_1 = E_2 = E; \quad W_0 = W_{01} = W_{02}.$$

Wird jetzt in das Kupferröhrchen 2 die Probe mit dem Wasserwert $W_x = m_x c_x$ getan und die Manteltemperatur beider Systeme gleich gesteuert, so gilt nach Abklingen des Einlaufvorganges:

$$T_M - T_1 = \frac{a}{E} W_0$$

$$T_M - T_2 = \frac{a}{E} (W_0 + m_x c_x)$$

und

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{E} m_x c_x .$$

Durch Messung der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Meßröhrchen findet man so die spezifische Wärme der Probe allein. Weiterhin bietet die doppelte Anordnung die Möglichkeit, Vergleichsmessungen zwischen zwei Proben durchzuführen.

4. Aufbau des Kalorimeters

Abb. 4 zeigt einen Schnitt durch das Kalorimeter. Der Aufbau ist zylindersymmetrisch bezüglich der Achse AB und spiegelsymmetrisch zu einer zur Papierebene senkrechten Fläche durch CD.

In der mittleren Bohrung des Kupferzylinders werden die beiden Meßröhrchen durch Isolierteile (Asbestmaterial) in ihrer Lage gehalten. Die Röhrchen sind durch Konstantandrähte leitend verbunden. Zur Schließung des Thermostromkreises wird in der Zylinderachse nach jeder Seite von dem entsprechenden Meßröhrchen ein Kupferdraht zum Galvanometer herausgeführt. Der Kupferzylinder ist von einem weiteren Zylinder mit möglichst gleichmäßiger Heizwicklung umgeben. An diesem Heizzylinder sind die Thermoelemente angebracht, mit deren Thermospannung die Aufheizung bzw. Abkühlung gesteuert wird. Ein weiterer Mantel, der zur Kühlung mit flüssiger Luft benutzt wird, ist thermisch so weit abgepuffert, daß die gleichmäßige Aufheizung des Innenteils nicht gestört wird. Bei der Kühlung wird vor allem der Wärmetransport durch Strahlung ausgenützt. Die ganze Anordnung wurde mit einem Isoliermantel umgeben.

Im einzelnen wurden die folgenden Gesichtspunkte beim Aufbau berücksichtigt:

a) Temperaturbereich

Das Kalorimeter soll gestatten, zwischen ungefähr − 180° C und + 350° C zu messen.

Für den Aufbau der Apparatur können daher nur Materialien verwendet werden, deren spezifische Wärme und Wärmeleitung in diesem Bereich keine Unstetigkeiten zeigen. So wurde als Wärmeleiter Kupfer, als Wärmeisolator Asbest bzw. Luft verwendet. Weiterhin muß die Konstruktion so sein, daß die Wärmeausdehnung der einzelnen Teile die Messung nicht stört. Dies gilt vor allem für die Anbringung der Meßröhrchen in der Bohrung; eine komplizierte Zentrierung muß vermieden werden.

b) Substanzmenge

Die erforderlichen Substanzmengen zur Messung liegen etwa bei 1 Gramm. Die bekannten Kalorimeter arbeiten mit Substanzmengen zwischen 10 und 500 Gramm (4), (5). So war zu untersuchen, ob die Empfindlichkeit der Anordnung für die beabsichtigten Messungen ausreicht.

Im allgemeinen wählt man große Substanzmengen, um den Wasserwert der Probe groß gegen den Wasserwert des Meßgefäßes machen zu können. Vergleicht man das Verhältnis der Wasserwerte (etwa bei 20° C):

$$\varepsilon_{20} = \frac{m_x c_x}{m_0 c_0 + m_x c_x} - \frac{W_x}{W_0 + W_x}$$

für verschiedene Kalorimeter mit dem Wert dieser Apparatur, so liegt er in der gleichen Größe.

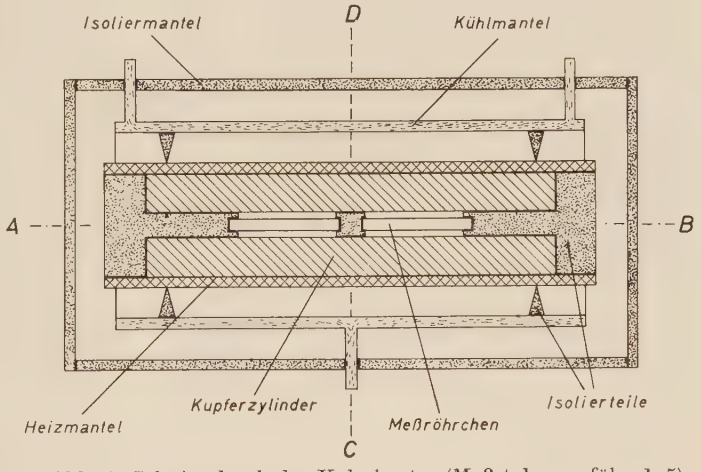


Abb. 4. Schnitt durch das Kalorimeter (Maßstab ungefähr 1:5)

Differenzkalorimeter von *Hoffman*:	$^1/_2$.
Adiabatisches Kalorimeter von *M. Dole*:	$^2/_3$.
Die hier entwickelte Apparatur:	$^1/_2$.

Wegen der doppelten Anordnung bewirkt bei dieser Apparatur der Wasserwert des Meßgefäßes aber nur eine Verlängerung der Einstellzeit. Die spezifische Wärme wird durch eine Temperaturmessung bestimmt, bei der der Wasserwert des leeren Meßröhrchens nicht mehr eingeht:

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{E} W .$$

Für die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Meßröhrchen ist zu fordern:

$$0{,}1° < |T_2 - T_1| < 1° .$$

Die Empfindlichkeit der Apparatur hängt maßgeblich von dieser Temperaturmessung ab, die im nächsten Abschnitt behandelt wird.

c) Temperaturmessung

Es galt, eine Methode der Temperaturmessung zu finden, die im gesamten Bereich wirksam ist und die durch Form und Zustandsänderung der Probe nicht beeinflußt wird. Dabei sollte die Wärmekapazität der Temperatur-Meßeinrichtung klein bleiben gegen die Wärmekapazität der Probe.

Ein Widerstandsthermometer kann nicht verwendet werden, weil es eine eigene Wärmeproduktion hat und gegen mechanische Spannungen empfindlich ist. Mehrere hintereinander geschaltete Thermoelemente bringen Isolations- und Anbringungsschwierigkeiten. Die Temperaturdifferenz $(T_2 - T_1)$ wurde deshalb mit einem einzigen Thermoelement und einem höchst spannungsempfindlichen Galvanometer gemessen. Für das verwendete Spiegelgalvanometer beträgt die Spannungskonstante:

$$4{,}5 \cdot 10^{-7} \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{mm/m}}$$

(Volt pro mm Ausschlag, bei 1 m Entfernung.)

Der Abstand vom Spiegelgalvanometer bis zum Registrierpapier beträgt 0,5 m. Dann ist die Spannungskonstante hier:

$$9 \cdot 10^{-7} \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{mm}}.$$

Bei dem verwendeten Kupfer-Konstantan-Thermoelement erhält man mit der im Abschnitt 4b geforderten Temperaturdifferenz eine Thermospannung U_R:

$$4{,}3 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{V} > U_R > 4{,}3 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{V}.$$

Somit ergibt sich der registrierte Ausschlag A_R zu:

$$50\,\mathrm{mm} > A_R > 5\,\mathrm{mm}.$$

d) Konvektion

Der Auftrieb der Luft bewirkt am Kalorimeter Wärmetransporte und dadurch ungleichmäßige Erwärmungen. So kann Konvektion in der zylindrischen Bohrung am Heizmantel entstehen. Es hat sich gezeigt, daß diese Einflüsse kompensiert werden konnten:

1. indem die beschriebene Spiegelsymmetrie gewählt und
2. das Kalorimeter bezüglich der Zylinderachse AB waagerecht aufgestellt wird. Bei einer senkrechten Stellung der Achse entstehen größere Temperaturgradienten längs dieser Achse.

e) Wärmestrahlung

Wärmeübergang durch Strahlung läßt sich nicht vermeiden und wird in der Eichung berücksichtigt. Es wurde überprüft, inwieweit die Wärmestrahlung eine Nichtlinearität verursacht. Näherungsweise kann man diesen Wärmeübergang Q_s durch ein T^4-Gesetz beschreiben:

$$Q_s = A\,(T_M^4 - T^4)$$
$$Q_s = A\,(T_M - T)\,(T_M^3 + T_M^2\,T + T_M\,T^2 + T^3)$$
$$Q_s \approx A\,(T_M - T)\,4\,T_M^3.$$

Der gesamte Wärmeübergang (durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung) ist dann:

$$Q \approx (T_M - T)\,(E + 4\,A T_M^3).$$

Der Wert für $4\,AT_M^3$ wurde für verschiedene Oberflächen und verschiedene Temperaturen für das vorliegende Kalorimeter abgeschätzt (6). Die Flächen der zylindrischen Bohrung und der Meßröhrchen sind vernickelt und poliert; in diesem Falle beträgt der Anteil der Strahlungswärme bei 600° K etwa 8%. Für Messungen bei hohen Temperaturen ist vorgesehen, die kritischen Flächen zu vergolden. Dadurch läßt sich der Strahlungsanteil kleiner als 5% erreichen.

f) Nichtzylindersymmetrische Wärmeleitungen

Die Wärmeleitfähigkeit des Asbestmaterials, welches zur Halterung des Meßröhrchen benutzt wird, ist größer als die Wärmeleitfähigkeit der Luft. Dies bewirkt eine nichtzylindersymmetrische Wärmeleitung, die für beide Meßröhrchen gleich ist. Dadurch wird die Wärmeleitungskonstante E verändert, was durch die Eichung berücksichtigt wird. Die Wärmeleitung über die beiden Kupferdrähte in der Zylinderachse nach außen ist ebenfalls für beide Systeme gleich. Die Wärmeleitung, die zwischen den Meßröhrchen über die Konstantandrähte entstehen kann, wurde abgeschätzt. Die Wärmeleitungskonstante $E_{1,2}$ zwischen den Meßröhrchen ist kleiner als $2 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{min\,grad}}$; d. h. $E_{1,2}$ ist kleiner als 0,5% von E.

g) Ungleichheit der Wärmeleitungskonstanten E_1 und E_2

Beim Aufbau der Apparatur wurde angestrebt, die Wasserwerte der leeren Meßröhrchen und die Abmessungen der Meßröhrchen und Isolierteile möglichst gleich zu machen. Es läßt sich jedoch eine geringe Ungleichheit der Wärmeleitungskonstanten E_1 und E_2 nicht vermeiden.

Diese Ungleichheit läßt sich prüfen, wenn man den gleichen Wasserwert in jedes Meßröhrchen gibt und aufheizt. Dann entsteht die Temperaturdifferenz:

$$T_2 - T_1 = W_x \left(\frac{a}{E_2} - \frac{a}{E_1} \right).$$

Diese Temperaturdifferenz ist proportional dem Wasserwert der Füllung. Das muß besonders bei Eichungen für Vergleichsmessungen berücksichtigt werden.

5. Gesamtaufbau der Apparatur

a) Steuerung und Registrierung

Eine Übersicht über den Gesamtaufbau der Apparatur gibt Abb. 5.

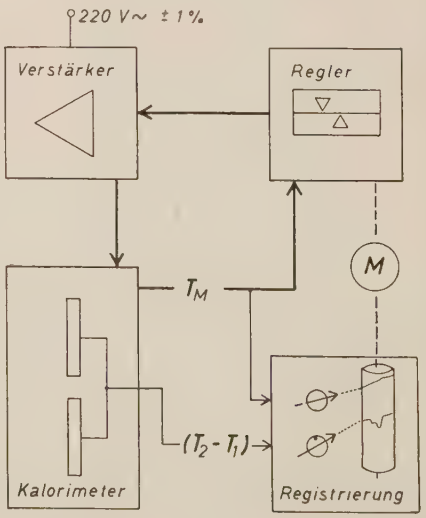


Abb. 5. Gesamtaufbau der Apparatur (schematisch)

Zur Messung werden zwei Spiegelgalvanometer benutzt. Registriert wird die Temperatur des Mantels T_M und die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Meßröhrchen ($T_2 - T_1$).

Der Heizstrom wird durch Thermoelemente am Mantel über das Regler-Verstärkersystem kontinuierlich gesteuert. Der Sollwertzeiger des Reglers wird durch einen Elektromotor zeitlich linear verstellt.

Gleichzeitig dreht der Elektromotor eine Walze, auf der Photopapier aufgespannt ist. Von jedem der beiden Spiegelgalvanometer fällt ein Lichtpunkt auf das Photopapier.

Die Achse vom Motor zum Sollwertzeiger des Reglers kann ausgekuppelt werden. Dann bleibt die Temperatur des Mantels konstant und die Registrierung läuft allein weiter. Hierdurch wird vor und nach jeder Messung der Nullpunkt des Differenzensystems der beiden Meßröhrchen kontrolliert.

Bei gesteuerter Abkühlung wird dem Mantel so viel Wärme entzogen, daß ein Heizstrom zur Regelung übrig bleibt.

Zur Bestimmung der Heizgeschwindigkeit wird ein Zeitsignal im zeitlichen Abstand von 10 min auf das Photopapier gebracht.

b) Stetige Regelung der Manteltemperatur

Temperaturschwankungen an der inneren Wand des Kupferzylinders müssen vermieden werden. Die bei einer Ein-Aus-Regelung auftretenden Heizstöße können hier nur begrenzt durch Einbau schlecht wärmeleitender Schichten und durch Erhöhung der Wärmekapazität des Mantels gedämpft werden. Durch diese Maßnahmen wird die Zeit bis zum Aufbau eines stationären Temperaturgefälles im Mantel verlängert. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, wurde eine kontinuierliche Regelung des Heizstromes aufgebaut.

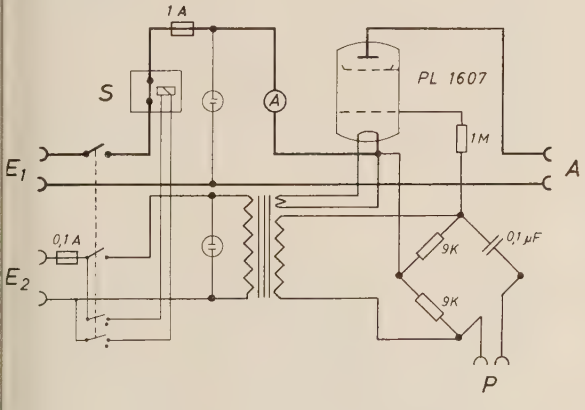


Abb. 6. Thyratron-Verstärker

Abb. 6 zeigt das Schaltbild des Thyratron-Verstärkers zur stetigen Regelung der Manteltemperatur. An E_1 liegt die Wechselspannung (bis 500 Volt) zur Heizung des Mantels.

Der Schalter S unterbricht beim Einschalten den Anodenstrom für etwa eine Minute, bis die Kathode des Thyratrons genügend vorgeheizt ist.

Der Heizwiderstand des Mantels wird an A angeschlossen.

Das Thyratron wirkt als Ventil für den Heizstrom, wobei die Brenndauer des Thyratrons bei jeder positiven Halbwelle über den Regelteil gesteuert wird.

An E_2 liegt in gleicher Phasenlage mit der Heizspannung die Netzspannung (220 V) für den Regelteil.

An P ist der Photowiderstand des Reglers (Fabrikat Hartmann & Braun) angeschlossen. Änderungen der Solltemperatur werden durch Änderungen dieses Widerstandes angezeigt. Dadurch wird die Phasenlage der Wechselspannung zwischen Gitter und Kathode zur Wechselspannung zwischen Anode und Kathode verschoben und der Zündeinsatz des Thyratrons geregelt.

6. Probemessungen

a) Durchführung der Messung

Prinzipiell ist es möglich, hochpolymere Materialien im festen oder flüssigen Zustand zu untersuchen. Bei schlecht wärmeleitenden Stoffen ist es aber nötig, „Wärmeleitungsbrücken" wie Aluminium- oder Kupferblättchen in die Probe zu legen.

Die zur Messung bestimmte Substanz wird in eine Aluminiumkapsel gefüllt. Diese Kapsel kommt in eines der beiden Meßröhrchen. In dem anderen Meßröhrchen befindet sich die gleiche leere Kapsel, um auch den Wasserwert des Aluminiums zu kompensieren.

Dann stellt man mit dem Regler-Verstärker-System die Manteltemperatur auf die gewünschte Ausgangstemperatur ein. Nachdem sich die Temperaturdifferenzen zwischen Mantel und den Meßröhrchen ausgeglichen haben, beginnt die eigentliche Messung.

An Hand der in Abb. 7 gezeigten Registrierkurve und des in Abb. 5 dargestellten schematischen Aufbaus soll der prinzipielle Ablauf einer Messung beschrieben werden:

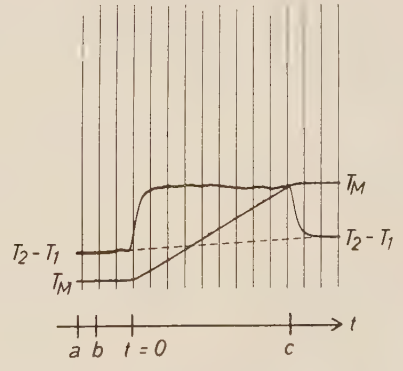


Abb. 7. Beschriftete Registrierkurve. Spezifische Wärme einer Kupferprobe: Ausgangstemperatur $T_M = 20°$ C. Temperaturanstieg des Mantels $a = 0{,}9°$ C/min. Endtemperatur $T_{Me} = 101°$ C

Hierbei befand sich in einem der Meßröhrchen eine Kupferprobe von 1,6 g, welche bei 20° C einen Wasserwert $W_x = 0{,}15$ cal/grad hat. Es wurden T_M und $(T_2 - T_1)$ als Funk-

tion von t registriert. Die senkrechten Striche sind Zeitmarken im Abstand von 10 min. Unter der Meßkurve wurde eine Zeitachse zur Kennzeichnung der wesentlichen Kurvenpunkte eingezeichnet.

Die Registrierung beginnt mit der Bestimmung des Nullpunktes des Differenzensystems. Dabei dreht der Steuermotor zunächst nur die Walze mit dem Photopapier, die Achse zum Sollwertzeiger des Reglers bleibt noch vom Motor getrennt. Es sind von $t = a$ bis $t = b$ die beiden Galvanometer kurzgeschlossen, von $t = b$ ab liegen die Thermostromkreise an den Galvanometeranschlüssen.

Bei $t = 0$ beginnt die Aufheizung des Mantels. Die Achse zum Sollwertzeiger wird an das Getriebe des Steuermotors gekuppelt. Der Sollwertzeiger verschiebt sich jetzt zeitlich linear. Über den Thyratron-Verstärker stellt sich die Heizung des Mantels entsprechend ein.

Gleichzeitig beginnt der Einlaufvorgang des Differenzensystems auf den Wert:

$$(T_2 - T_1) = \frac{a}{E} \cdot W_x \,.$$

Von $t = c$ ab wird die Achse vom Motor zum Sollwertzeiger getrennt, die Manteltemperatur bleibt wieder konstant Das Differenzensystem stellt sich erneut auf den Nullpunkt ein.

Die Zeitkonstante der Einlaufvorgänge am Anfang und Schluß der Aufheizung ist nicht identisch mit der Zeitkonstanten des Differenzensystems. Die dort registrierten Einlaufvorgänge sind durch das Einsteuern der Temperaturkurve der Manteltemperatur verlängert. Einen Einlaufvorgang mit der Zeitkonstanten des Differenzensystems erhält man z. B. nach dem Ablauf einer Umwandlung, wenn sich die Temperaturdifferenz $(T_2 - T_1)$ wieder proportional der spezifischen Wärme einstellt. Dieser Einlaufvorgang ist sehr viel kürzer, wie z. B. Abb. 9 zeigt.

Der Kurvenverlauf wird im folgenden Abschnitt behandelt. Der Gang des Nullpunktes wird in der Fehlerabschätzung begründet.

b) Spezifische Wärmen

In der Registrierkurve (Abb. 7) nimmt die Temperaturdifferenz $(T_2 - T_1)$ mit steigender Manteltemperatur ab. Die spezifische Wärme des Kupfers steigt aber zwischen 20 und 100° C um 3% an. Die hier registrierte Abnahme der Empfindlichkeit hat im wesentlichen zwei Gründe:

1. Die Aufheizung des Mantels wurde durch ein nicht ganz lineares Kupfer-Konstantan-Thermoelement gesteuert, so daß die Heizgeschwindigkeit des Mantels mit steigender Temperatur abnimmt[3]).

2. Die Wärmeleitung der Luft nimmt mit steigender Temperatur zu. Ebenso erhöht sich der Wärmeübergang durch Strahlung.

Der Quotient a/E bzw. $a/E + 4\,A\,T_M^3$ nimmt also mit steigender Temperatur ab. Im Rahmen der im Abschnitt 3 behandelten Näherung lassen sich diese Änderungen bei der Eichung berücksichtigen. Allerdings ist es erforderlich, das Kalorimeter jeweils für eine ganz bestimmte Aufheizkurve des Mantels zu eichen. Eine solche Aufheizkurve, z. B. $a_1(T_M)$, ist mit dem Regler-Verstärker-System stets reproduzierbar. Für alle Messungen mit dieser Aufheizkurve gilt für die registrierte Temperaturdifferenz:

$$(T_2 - T_1)\, a_1\,(T_M) = A_1\,(T_M) \cdot W_x\,(T_M)\,. \quad [14]^4)$$

A_1 ist nur eine Funktion der Manteltemperatur T_M und entsteht durch die oben beschriebenen Einflüsse. Mit einer Probe bekannter spezifischer Wärme läßt sich diese Funktion bestimmen. Damit ist die Apparatur für alle Messungen mit der Aufheizkurve $a_1(T_M)$ geeicht, für eine andere Aufheizgeschwindigkeit ist eine neue Eichung erforderlich. Zu der beschriebenen Eichung ist eine Temperatureichung des Thermoelements des Differenzensystems erforderlich. Diese ist für die geringen Temperaturdifferenzen praktisch schwierig durchzuführen. Weiterhin ist auch die Empfindlichkeit des Thermoelements des Differenzensystems temperaturabhängig und nicht ganz linear. Deshalb ist es zweckmäßiger, das nachfolgend beschriebene Verfahren der Eichung zur Messung spezifischer Wärmen zu benutzen. Dabei wird einmal die Temperatureichung des Thermoelements des Differenzensystems umgangen, und zum anderen ist es möglich, die spezifische Wärme aus den Meßkurven für jeden Kurvenpunkt sofort abzulesen.

Bei diesem Verfahren muß ebenfalls für jede Aufheizkurve des Mantels eine besondere Eichung durchgeführt werden, so daß Gl. [14] gilt. Mit der fixierten Aufheizkurve, z. B. $a_1(T_M)$, werden nun Messungen mit verschiedenen Proben bekannter und kon-

[3]) Es ist vorgesehen, später ein Eisen-Konstantan-Thermoelement zu benutzen.

[4]) W_x bleibt hier noch als Funktion der Manteltemperatur dargestellt. Die gesuchte Funktion $W_x(T_2)$ läßt sich, wie noch gezeigt wird, aus den Meßgrößen umrechnen.

stanter spezifischer Wärmen durchgeführt[5]). Man wählt die Meßproben so aus, daß die zugehörigen Eichkurven den interessierenden Bereich überdecken. Das heißt, daß die Meßkurven einer unbekannten Probe innerhalb des so gewonnenen „Eichnetzes" liegen. Die Eichkurven werden nun derart in die Meßkurve der unbekannten spezifischen Wärme übertragen, daß die Nullpunkte der Differenzmessungen, die Manteltemperaturen und die Maßstäbe aller Kurven übereinstimmen[6]).

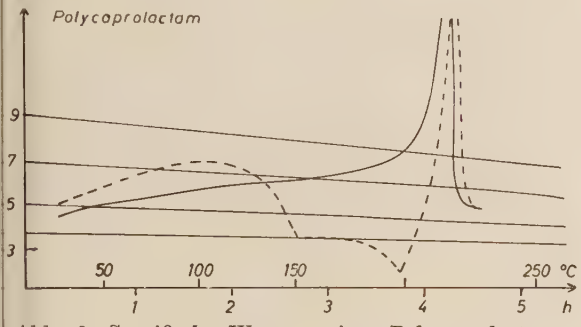


Abb. 8. Spezifische Wärmen einer Polycaprolactamprobe bei verschiedener Vorbehandlung. Aufheizgeschwindigkeit für beide Messungen 0,9° C/min. Die gestrichelte Kurve stellt die erste Messung des Ausgangsmaterials dar, welches als verhältnismäßig amorphe Folie vorlag. Die ausgezogene Kurve gibt die zweite Messung wieder, die nach Abkühlung der Meßprobe um 0,1° C/min bis zur Ausgangstemperatur durchgeführt wurde

Hierdurch ist die spezifische Wärme der unbekannten Meßprobe in den schiefwinkligen, nicht parallelen Koordinaten konstanter spezifischer Wärmen (allerdings noch als Funktion der Manteltemperatur) dargestellt. Die Temperatur der Meßprobe findet man an jedem Punkt der Kurve durch Subtraktion der Temperaturdifferenz von der Manteltemperatur:

$$(T_M - T_2) = A_1 (W_x + W_0) .$$

Hier ist eine Abschätzung der Temperaturdifferenz aus den Konstanten der Apparatur und einer mittleren Aufheizgeschwindigkeit hinreichend genau, da die Temperaturdifferenz $(T_M - T_2)$ verhältnismäßig klein ist gegen eine Temperaturdifferenz, in der sich die spezifische Wärme um einige Prozente ändert. Im allgemeinen bleibt man innerhalb der sonstigen Meßgenauigkeit, wenn man eine Parallelverschiebung der gesamten Meßkurve im Eichnetz um eine mittlere Temperaturdifferenz vornimmt. Diese mittlere Temperaturdifferenz ist kleiner als 1° C, der maximale Fehler, der dabei in der absoluten Temperaturangabe entstehen kann, ist kleiner als $\pm$ 0,2° C. In Abb. 8 sind zwei Meßkurven in einem solchen Eichnetz wiedergegeben, wobei beide Meßkurven jeweils um 0,8° C verschoben wurden.

Die besonderen Verhältnisse an Umwandlungspunkten bzw. -bereichen werden im folgenden Abschnitt behandelt.

c) Umwandlungen

Gl. [1] als Definitionsgleichung der spezifischen Wärme lautet:

$$dQ = m\, c\,(T)\, dT .$$

An einem Umwandlungspunkt ist dQ endlich und dT Null, somit wäre die spezifische Wärme, wenn die latenten Wärmen als solche aufgefaßt werden, dort unendlich groß. Im Abschnitt 3e wurde gezeigt, daß mit dieser Apparatur eine endliche Fläche, die der Umwandlungswärme proportional ist, registriert wird. Wertet man eine Meßkurve mit einem Umwandlungspunkt nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren aus, so wird als Probentemperatur am Umwandlungspunkt die Temperatur der gestrichelten Linie in Abb. 3 angegeben. Diese Linie trennt gerade die Umwandlungswärme von der spezifischen Wärme ab. Wenn man sowohl mit positiven als auch mit negativen a (Aufheizung und Abkühlung) den Verlauf der spezifischen Wärme über den Umwandlungspunkt bestimmt, läßt sich die Umwandlungswärme exakt von der spezifischen Wärme abtrennen. Im Falle einer Umwandlung ist eine Extrapolation der Probentemperatur auf der gestrichelten Linie in Abb. 3 sogar notwendig. Dadurch ist auch in solchen Fällen eine Parallelverschiebung der gesamten Meßkurve im Eichnetz gerechtfertigt.

Wenn eine Umwandlung über einen Temperaturbereich erfolgt, wird eine Abtrennung der spezifischen Wärme von der Umwandlungswärme nicht immer möglich sein. Hier können aber Messungen mit positiven und negativen a einige Klärung bringen.

Als Beispiel einer Umwandlungserscheinung wurde das Schmelzen und Kristallisieren von Stearinsäure untersucht. Die Meßprobe bestand aus 14 mg Stearinsäure, eingeschmolzen in einem Glasröhrchen. Die Schmelzwärme dieser Probe beträgt etwa

[5]) Im allgemeinen verfügt man über keine Meßprobe konstanter spezifischer Wärme. Dann können die Eichkurven mit Hilfe von Gl. [14] aus den Meßkurven verschiedener Proben bekannter spezifischer Wärme bestimmt werden.

[6]) Zweckmäßig überträgt man die Eichkurven auf ein transparentes Blatt, welches auf die Meßkurve gelegt wird.

1 cal. Abb. 9 zeigt eine Registrierung dieser Umwandlung. Die Schmelzwärme wird in einem Temperaturbereich von etwa 5° frei. Danach stellt sich die Temperaturdifferenz $(T_2 - T_1)$ mit dem beschriebenen Zeitverhalten wieder proportional der spezifischen Wärme ein.

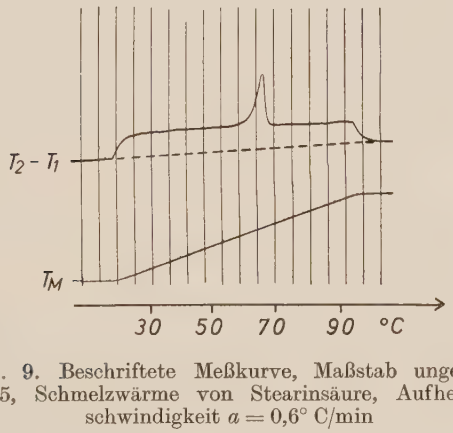


Abb. 9. Beschriftete Meßkurve, Maßstab ungefähr 1:3,5, Schmelzwärme von Stearinsäure, Aufheizgeschwindigkeit $a = 0{,}6°$ C/min

Erreicht die Probentemperatur einen scharfen Umwandlungspunkt, würde der theoretisch zu erwartende Anstieg der Temperaturdifferenz $(T_2 - T_1)$ in einem Winkel größer als 87° gegen die Abszisse verlaufen. Es wäre denkbar, daß der flachere Anstieg, wie er registriert wird, aus apparativen Gründen entsteht.

Die weiteren Messungen (Abb. 10 und 11) aber zeigten, daß bei dieser Probe offensichtlich ein Umwandlungsbereich mit temperaturabhängiger Gleichgewichtseinstellung auftritt.

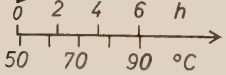


Abb. 10. Beschriftete Meßkurve, Schmelzwärme von Stearinsäure, Aufheizgeschwindigkeit $a = 0{,}12°$ C/min

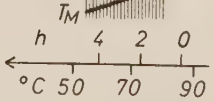


Abb. 11. Beschriftete Meßkurve, Kristallisationswärme von Stearinsäure, Abkühlgeschwindigkeit $a = 0{,}12°$ C/min

Hierzu wurde die Aufheiz- (bzw. Abkühl-) geschwindigkeit gegenüber der ersten Messung auf $^1/_5$ verringert und das Aufschmelzen bzw. Kristallisieren der gleichen Probe registriert. Dann bleibt bei Aufheizung die Temperaturlage des Umwandlungsbereichs erhalten. Bei Abkühlung verschiebt sich zwar der Bereich zu tieferen Temperaturen, jedoch liegt die maximale Auslenkung ebenfalls bei der höchsten Temperatur. Wäre die Verbreiterung ein apparativer Effekt, müßte nach den Ausführungen in Abschnitt 3e die maximale Auslenkung bei der tiefsten Temperatur liegen. Offensichtlich ist die Stearinsäureprobe nicht einheitlich, darauf deutet auch die zu niedrige Schmelztemperatur hin. Es soll späteren Messungen vorbehalten bleiben, diese Verhältnisse weiter zu klären. Hier sollten zunächst nur die Möglichkeiten der Apparatur geprüft werden.

Der geringe Flächenunterschied, der zwischen den Meßkurven 10 und 11 bei der Umwandlung auftritt, entspricht der Tatsache, daß zwei an Gewicht etwas verschiedene Proben verwendet wurden. Bei der zuerst verwendeten Probe zeigten sich nämlich bei Abkühlung Unterkühlungserscheinungen (Abb. 12).

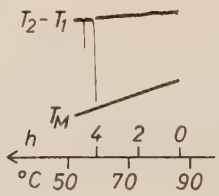


Abb. 12. Beschriftete Meßkurve, Kristallisationswärme von Stearinsäure bei Unterkühlung, Abkühlgeschwindigkeit $a = 0{,}12°$ C/min

Die Probe der Meßkurve 12 befand sich in einer engen Glaskapillare und war in zwei verschieden große Tropfen aufgespalten. Wird diese Meßprobe aus der Schmelze abgekühlt, läuft die Kristallisation spontan beim Erreichen ganz bestimmter Temperaturen ab. Die Messung ist reproduzierbar. Auf dem Photopapier der Abb. 12 erscheint nur der Einstellvorgang nach der Umwandlung, da die Belichtung des Photopapiers bei der sehr schnellen Auslenkung nicht ausreicht. Die Abb. 13 zeigt diese Meßprobe und ein Meßröhrchen.

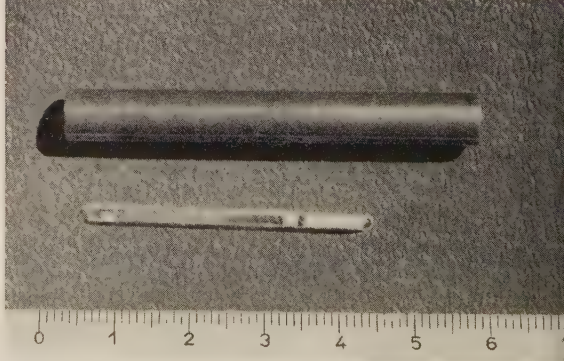


Abb. 13. Stearinsäureprobe der Messung 12 und Meßröhrchen, etwa in natürlicher Größe

Tabelle 1

Vergleich der Flächen der Umwandlungswärme einer Stearinsäureprobe unter verschiedenen Versuchsbedingungen

Messung Nr.	Aufheizgeschwindigkeit	Wasserwert der Zusatzfüllung	Registrierte Fläche*)
140	0,9° C/min	—	(50,1 ± 3) mm² ± 2%
141	0,9 „	0,3 cal/grad	(50,5 ± 3) mm² ± 2%
147	0,6 „	—	(49,5 ± 3) mm² ± 2%
149	0,12 „	—	(51,5 ± 15) mm² ± 2%

*) Vergleiche: S. 113, Anm. 7e.

d) Enthalpiedifferenzen

Umwandlungswärmen und Enthalpiedifferenzen[7]) lassen sich unmittelbar aus den registrierten Flächen unter $(T_2 - T_1)$ miteinander vergleichen.

Für die gleiche Umwandlungswärme muß nach Abschnitt 3d die registrierte Fläche unabhängig von der Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit, aber auch unabhängig vom Wasserwert des Meßröhrchens sein. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls mit Stearinsäure geprüft. In Tab. 1 sind diese Messungen miteinander verglichen worden.

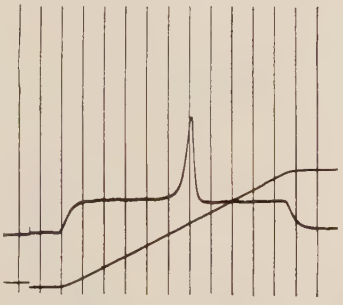


Abb. 14. Meßkurve der Schmelzwärme einer Stearinsäureprobe, Aufheizungsgeschwindigkeit 0,9° C/min

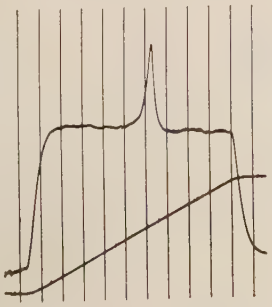


Abb. 15. Meßkurve der Schmelzwärme der gleichen Stearinsäureprobe mit der gleichen Aufheizgeschwindigkeit nach Zugabe einer Zusatzfüllung von 3,15 g Kupfer mit einem Wasserwert von 0,3 cal/grad in das Meßröhrchen

Zur Messung 141 wurden neben der Stearinsäureprobe noch 3,15 g Kupfer in das Meßröhrchen gegeben. Die Abb. 14 und 15 zeigen die Messungen 140 und 141 zum Vergleich.

7. Fehlerbetrachtung

Die bisherigen Messungen sollten zunächst dazu dienen, die Meßgenauigkeit der Apparatur festzustellen. Aus den gewonnenen Erfahrungen konnten die Meßfehler durch geeignete Maßnahmen weiter verringert werden. Der hier abgeschätzte Fehler entspricht dem bisher erreichten Stand.

1. Für die registrierte Temperaturdifferenz $(T_2 - T_1)$ kommen als Fehlerquellen in Betracht:

a) Nullpunktsänderungen
b) Aufheizschwankungen
c) Änderungen der Wärmeleitungskonstanten E
d) Änderungen der Wärmeleitungsverhältnisse in der Probe
e) Ablese- und Registriergenauigkeit.

Der Fehler, der durch die Trägheit des Meßsystems entsteht und der in den Abschnitten 3c und 3d abgeschätzt wurde, wird hier nicht behandelt. Dieser Fehler hängt von den Änderungen der spezifischen Wärme mit der Temperatur und von der Aufheizgeschwindigkeit ab. Gegebenenfalls muß dieser Fehler bei den einzelnen Messungen berücksichtigt werden.

2. Auf die registrierte Manteltemperatur können sich folgende Fehler auswirken:

e) Ablese- und Registriergenauigkeit
f) Schwankungen des Vergleichsthermostaten.

Der Fehler, der bei der Umrechnung auf die Temperatur der Probe hinzukommt, wurde in Abschnitt 6b abgeschätzt.

a) Nullpunktsänderungen

Eine Kontrolle des Nullpunktes am Anfang und Schluß der Messung zeigt einen Gang des

[7]) Im allgemeinen wird bei konstantem Druck gemessen, dann ist die Enthalpiedifferenz

$$H_b - H_a = \int_{T_a}^{T_b} c_p \, dT \, .$$

Nullpunktes während der Aufheizung bzw. Abkühlung. Es entsteht längs der Zylinderachse der Apparatur ein Temperaturgradient, der mit zunehmender Temperatur ansteigt. Durch Versuche wurde festgestellt, daß dieser Temperaturgradient durch ungleichen Wärmeaustausch der Oberfläche des äußeren Kalorimetermantels mit der Umgebung hervorgerufen wird. Luftzug um das Kalorimeter beeinflußt zum Beispiel die Nullpunktskonstanz. Bei Leermessungen über den Temperaturbereich 20–250° C betrug die Auswanderung des Nullpunktes am Ende der Messungen + 0,5° C. Das würde näherungsweise einem Temperaturgradienten längs der Zylinderachse von 0,05° C/cm entsprechen.

Der Gang des Nullpunktes wird durch lineare Extrapolation berücksichtigt (s. Abb. 7 und 9). Abweichungen vom linearen Gang wurden durch Leermessungen bestimmt. Die Abweichungen vom linearen Gang vergrößern sich nach den bisherigen Erfahrungen etwa proportional zur Aufheizgeschwindigkeit. (Bei höherer Aufheizgeschwindigkeit sind die Temperaturgradienten zwischen verschiedenen Teilen des Kalorimeters größer und damit auch die Wahrscheinlichkeit, daß sich längs der Zylinderachse Temperaturgradienten aufbauen).

Da auch die Empfindlichkeit proportional zur Aufheizgeschwindigkeit zunimmt, ist der durch Nullpunktsänderung verursachte Fehler in erster Näherung unabhängig von der Empfindlichkeit. Der Fehler durch Nullpunktsänderungen muß besonders bei Messungen der spezifischen Wärme über größere Temperaturbereiche (z. B. 20–250°C) berücksichtigt werden, da es nicht möglich ist, während der Messung den Nullpunkt abzutasten. Es ist aber stets möglich, für einen kleineren Temperaturbereich – der für eine Substanz besonders wichtig ist – die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß dieser Fehler innerhalb der Registriergenauigkeit vernachlässigt werden kann. Z. B. zeigt Tab. 2, daß hier der Fehler im wesentlichen durch die Registriergenauigkeit und die graphische Integration bestimmt wird.

In der Zusammenfassung wird der Einfluß dieses Fehlers für den Meßbereich 20–250° C abgeschätzt. Die Abweichungen vom linearen Gang des Nullpunktes betrugen in diesem Meßbereich unter den ungünstigsten Versuchsbedingungen $\pm$ 1 mm auf dem Registrierpapier.

b) Aufheizschwankungen

Aufheizschwankungen können durch mehrere Einflüsse entstehen.

1. Temperaturänderungen des Vergleichsthermostaten können eine Nichtlinearität in der Aufheizung verursachen. Deshalb muß der Vergleichsthermostat stets optimal eingestellt sein. Da die Lötstellen der Thermoelemente im Thermostaten durch einen hohen Wärmewiderstand gegen die thermostatisierte Flüssigkeit abgepuffert sind, muß der Thermostat schon eine halbe Stunde vor jeder Messung eingeschaltet werden. Durch den hohen Wärmewiderstand wird jedoch erreicht, daß sich die kurzzeitigen periodischen Temperaturschwankungen des Vergleichsthermostaten im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht auf die Lötstellen übertragen.

2. Die Zeitkonstante des Temperaturausgleichs im Kupferblock des Mantels bewirkt über den Regelkreis Schwankungen des Heizstromes. Wird die Manteltemperatur konstant gehalten, so gleichen sich diese Schwankungen wie eine gedämpfte Schwingung aus. Bei Aufheizung (bzw. Abkühlung) des Mantels werden die Schwankungen durch den Regelvorgang immer wieder angeregt. Durch eine besondere Schaltung der Thermoelemente, die den Sollwert der Manteltemperatur am Regler anzeigen, lassen sich diese Heizschwankungen weitgehend abdämpfen; die Schaltung wirkt wie eine thermische Rückführung.

3. Die Solltemperatur wird mit einem Synchronmotor über ein Zahnradgetriebe am Regler eingestellt. Das letzte Zahnrad dieses Getriebes dreht sich dabei so langsam, daß der unstetige Lauf dieses Rades als Aufheizschwankung sichtbar wird, wenn zwischen den Meßröhrchen eine größere Temperaturdifferenz besteht. Solche periodischen Schwankungen haben z. B. bei einer Heizgeschwindigkeit von 0,12 grad/min eine Schwingungsdauer von etwa 20 min.

Die insgesamt übertragenen Schwankungen nehmen mit steigender Temperaturdifferenz zwischen den Meßröhrchen zu, weil dann die Zeitkonstanten der Meßröhrchen verschieden sind, der Temperaturangleich also verschieden rasch erfolgt. Man kann diesen Fehler verringern, wenn man in das Meßröhrchen ohne Probe eine Kupferprobe als „Gegenwasserwert" gibt. Dadurch verkleinert man die Temperaturdifferenz ($T_2 - T_1$). Der Gegenwasserwert wird bei der Eichung berücksichtigt. Der Fehler, der durch die hier beschriebenen Einflüsse entstehen kann, wird ebenfalls in der Zusammenfassung für den Meßbereich 20–250° C abgeschätzt. Die dort angegebene Tabelle zeigt auch, welche Verbesserung des Meßergebnisses durch einen „Gegenwasserwert" zu erzielen ist.

c) Änderungen der Wärmeleitungskonstante

Die Wärmeleitungskonstante E[8]) hängt von den Geometrieverhältnissen der Meßanordnung und der Wärmeleitung der Luft ab und läßt sich nach der bekannten *Schleiermacher*-Formel berechnen (7):

$$E = 2\pi\lambda_L l \frac{1}{\ln d_a - \ln d_i} . \qquad [15]^{8})$$

Hierbei ist:

λ_L die Wärmeleitung der Luft
l die Länge des Meßröhrchens
d_a der Durchmesser der zylindrischen Bohrung
d_i der Außendurchmesser des Meßröhrchens.

Die Formel [15] gilt für eine zylindersymmetrische Meßanordnung unter Vernachlässigung der Randeffekte an den Enden der Röhrchen.

Die Formel [15] gilt aber auch in erster Näherung für den nichtkonzentrischen Fall, d. h. wenn nur kleine Abweichungen von der Zylindersymmetrie auftreten. Solche Exzentrizitäten können bei den Messungen entstehen, weil die Meßröhrchen und Isolierteile verschiedene Wärmeausdehnung haben und nur locker ineinandergepreßt sind. Zur Kontrolle, ob Formel [15] ausreicht, wurden mehrere Messungen mit der gleichen Meßprobe durchgeführt, die im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abweichungen voneinander zeigen.

Die Wärmeleitung der Luft kann sich durch Änderung der Luftfeuchtigkeit verändern. Die Luftfeuchtigkeit des Raumes, in welchem das Kalorimeter aufgestellt ist, bleibt praktisch konstant.

d) Änderungen der Wärmeleitungsverhältnisse in der Probe

Nach Voraussetzung $2a, \gamma$ sollen große Temperaturdifferenzen in der Meßprobe vermieden werden. Zur Wärmeleitung müssen aber Temperaturdifferenzen vorhanden sein, und es ist abzuschätzen, welche Fehler hierdurch entstehen können.

Die Temperaturen T_2 und T_1 werden durch Thermoelemente an den Meßröhrchen bestimmt. Wird z. B. das Meßröhrchen 2 gefüllt, so bestimmt man T_2, die Temperatur am Rand der Meßprobe. Das ist aber keine Ungenauigkeit der Wärmemessung. Der Wärmestrom in das Meßröhrchen 2 wird nach Gl. [2] durch die Temperaturdifferenz $(T_2 - T_M)$ bestimmt, ganz gleich, wie der Temperaturverlauf in der Meßprobe selbst aussieht.

Der Temperaturverlauf in der Meßprobe bewirkt jedoch eine Unsicherheit in der Angabe der Probentemperatur und damit evtl. eine „Verschmierung" der Effekte. Exakt mißt man die spezifische Wärme, die einer Temperaturverteilung entspricht, deren Temperaturmaximum bei Aufheizung niedriger und bei Abkühlung höher ist als die Temperatur T_2. Änderungen der Wärmeleitungsverhältnisse in der Meßprobe verschieben das Maximum der Temperaturverteilung relativ zur Temperatur T_2. So kann sich die Temperaturdifferenz $(T_2 - T_M)$ indirekt ebenfalls ändern, wenn der neuen Verteilung eine andere mittlere spezifische Wärme zukommt.

Zur Abschätzung der Temperaturverhältnisse in den Meßproben wurde für einen Probekörper aus PVC in der Form einer Meßprobe die Zeitkonstante τ_{pr} bestimmt, die man findet, wenn man den Körper von der Temperatur T_0 in ein Wasserbad der Temperatur $T_0 + \Delta T$ bringt. Diese Zeitkonstante τ_{pr} kann mit der Zeitkonstanten der Meßanordnung mc/E verglichen werden. Für das Verhältnis der Zeitkonstanten ergibt sich:

$$\frac{\tau_{pr}}{mc/E} = \frac{1}{5} .$$

In diesem Probekörper befanden sich noch keinerlei Wärmeleitungsbrücken, das sind z. B. Aluminium- oder Kupferblättchen, die dazu dienen, die Wärmeleitfähigkeit der Meßprobe zu erhöhen. Mit Einlegung solcher Wärmeleitungsbrücken kann man die Einstellzeit und damit die Temperaturdifferenz in der Probe auf $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ verringern. Aus den Zeitkonstanten lassen sich die Temperaturverhältnisse abschätzen: Die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Meßröhrchen ist im allgemeinen kleiner als 1° C; die Temperaturdifferenzen in der Probe bleiben dann kleiner als 0,2° C.

Der Fehler, der durch plötzliche Änderung der Wärmeleitung in der Probe entstehen kann, wurde für ein extremes Beispiel abgeschätzt: Wenn sich pro Grad Temperaturerhöhung spezifische Wärme und Wärmeleitung der Meßprobe jeweils um 10% ändern, beträgt der Fehler, der durch Änderung der Temperaturverteilung in der Probe entsteht, noch immer erst 0,1%.

e) Ablese- und Registriergenauigkeit

Der Ausschlag jedes der beiden Spiegelgalvanometer wird als Lichtpunkt auf Photopapier registriert. Der Fehler, der durch

[8]) Strahlung und Konvektion sind hier nicht berücksichtigt.

Registrierung der Sehne statt des Bogens entsteht, ist kleiner als 0,1%.

Schwankungen der Transportgeschwindigkeit und ungleichmäßiges Schrumpfen des Registrierpapiers beim Trocknen verursachen einen Fehler von 1% längs und quer zur Transportrichtung. Danach beträgt der maximale Fehler der Temperaturmessung und Temperaturdifferenzmessung 1%, der maximale Fehler für integrierte Flächen 2%.

f) Schwankungen der Vergleichsthermostaten

Kurzzeitige Schwankungen des Vergleichsthermostaten übertragen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht auf die registrierte Manteltemperatur. Die Vergleichslötstelle ist ebenso wie die Vergleichslötstelle des Regelkreises durch einen hohen Wärmewiderstand gegen die Thermostatenflüssigkeit abgepuffert (Abschnitt 7b). Die Vergleichstemperatur ist auf $\pm$ 0,2° C genau eingestellt.

g) Fehlerzusammenfassung

Es soll zusammengefaßt werden, mit welcher Genauigkeit

1. spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur
2. Umwandlungswärmen,
3. Probentemperaturen

bestimmt werden können. Da für die Meßgröße $(T_2 - T_1)$ der Fehler von den Versuchsbedingungen und von den zu bestimmenden Größen abhängt, wird der Gesamtfehler in diesen Fällen für ein Beispiel abgeschätzt. Darüber hinaus wird gezeigt, wie man durch Wahl der Versuchsbedingungen die Fehlerbreite dem einzelnen Problem anpassen kann.

1. Die Fehler, die bei der Bestimmung der spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur entstehen können, wurden für den Meßbereich 20 bis 250° C und die Aufheizgeschwindigkeit 0,9 Grad/min in Tab. 2 zusammengefaßt:

Aus den Spalten 2 bis 4 erkennt man, wie sich der Gesamtfehler verkleinert, wenn man den Gegenwasserwert im Vergleichsröhrchen erhöht. Es ist daher zweckmäßig, stets mit Gegenwasserwert zu messen. Der maximale Fehler durch Nullpunktsänderungen wird durch die maximalen Abweichungen vom linearen Gang des Nullpunktes gegeben. Da der Gang des Nullpunktes stetig und monoton ist, sind die maximalen Abweichungen näherungsweise proportional zum Meßbereich. Daraus folgt z. B., daß die Abweichungen vom linearen Gang für einen Temperaturbereich von etwa 20° kleiner als 0,5% sind. Dadurch ist es möglich, Einzelheiten im Gang der spezifischen Wärme mit sehr viel höherer Genauigkeit zu messen. Für solche Messungen wählt man den Gegenwasserwert ungefähr gleich dem Wasserwert der Meßprobe. Dann ist der Gesamtfehler im Gang der spezifischen Wärme kleiner als $\pm$ 2%. Die angegebenen mittleren Eichfehler wurden durch Extrapolation der Eichkurven bestimmt. Darüber hinaus ist es zweckmäßig, mehrere Eichmessungen durchzuführen, die erkennen lassen, ob eine systematische Abweichung besteht. Bisher konnten jedoch keine systematischen Abweichungen beobachtet werden.

2. Umwandlungen laufen im allgemeinen in Temperaturbereichen ab, die kleiner als 20° sind. Dann sind die Abweichungen vom linearen Gang des Nullpunktes kleiner als 0,5%. Die den Umwandlungswärmen proportionalen Flächen sind unabhängig von der jeweiligen Aufheizgeschwindigkeit, also auch unabhängig von Aufheizschwankungen. Die in der Tab. 1 ausgewerteten Messungen wurden mit der gleichen Meßprobe durchgeführt; die registrierte Umwandlungswärme beträgt etwa 1 cal. Aus diesen Messungen folgt die Fehlerübersicht der Tab. 3.

Der Fehler der graphischen Integration läßt sich durch Vergrößerung der Registriergeschwindigkeit (Drehgeschwindigkeit der Registriertrommel) verringern. Der Fehler

Tabelle 2

Fehlerübersicht bei Messungen spezifischer Wärmen im Bereich 20–250° C

Wasserwert der Meßprobe	Max. Fehler durch Aufheizschwankungen bei verschiedenem Wasserwert [cal/Grad] im Vergleichsröhrchen				Max. Fehler durch Nullpunktsänderungen	Mittl. Eichfehler durch Aufheizschwankungen	Mittl. Eichfehler durch Nullpunktsänderungen	Registriergenauigkeit
[cal/Grad]	0	0,1	0,2	0,3				
0,1	$\pm$ 1%	$\pm$ 0,5%	—	—	$\pm$ 6 %	$\pm$ 0,1 %	$\pm$ 1,5 %	$\pm$ 1%
0,2	$\pm$ 4%	$\pm$ 1 %	$\pm$ 0,3%	—	$\pm$ 3 %	$\pm$ 0,3 %	$\pm$ 0,6 %	$\pm$ 1%
0,3	$\pm$ 7%	$\pm$ 4 %	$\pm$ 1 %	$\pm$ 0,2%	$\pm$ 1,5%	$\pm$ 0,65%	$\pm$ 0,35%	$\pm$ 1%

Tabelle 3
Fehlerübersicht bei Bestimmung von Umwandlungswärmen

Registrierte Umwandlungswärme	Max. Fehler der Registriergenauigkeit	Max. Fehler durch graphische Integration	Max. Fehler durch Gang des Nullpunktes	Mittlerer Eichfehler
10 cal	± 2%	± 0,6%	± 0,5%	1%
1 cal	± 2%	± 6 %	± 0,5%	1%
0,5 cal	± 2%	± 12 %	± 0,5%	1%

ist umgekehrt proportional zur Registriergeschwindigkeit. Besonders bei scharfen Umwandlungen und bei kleinen Umwandlungswärmen wählt man zweckmäßig eine größere Registriergeschwindigkeit.

3. Der Fehler, der bei der Bestimmung der Probentemperatur entsteht, setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen: α) Nach Abschnitt 7e beträgt die Registriergenauigkeit ± 1%. Registriert wird die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Vergleichsthermostat. Durch geeignete Wahl der Vergleichstemperatur läßt sich dieser Meßfehler verkleinern. β) Die Temperatur des Vergleichsthermostaten ist auf ± 0,2° genau eingestellt. γ) Bei Verschiebung der Registrierkurve im Eichnetz um eine mittlere Temperaturdifferenz entsteht nach Abschnitt 5b ein maximaler Fehler von ± 0,2° C.

Dann läßt sich der maximale Fehler der Probentemperatur $\Delta T_{\max}$ aus nachfolgender Beziehung bestimmen:

$$\Delta T_{\max} = \pm (T_M - T_V) \cdot 0{,}01 \pm 0{,}4° .$$

Dabei ist T_M die Manteltemperatur und T_V die Vergleichstemperatur.

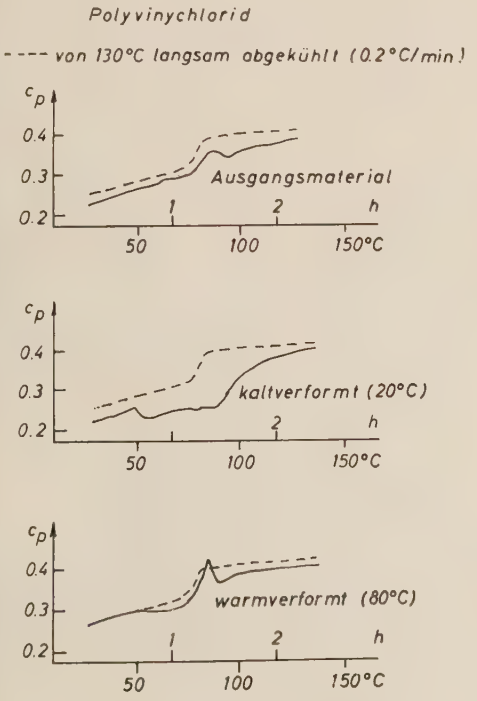


Abb. 16. Messungen der spezifischen Wärme an verschieden vorbehandelten PVC-Proben über den Temperaturbereich 20 bis 130° C

8. Schlußbetrachtung

Abschließend sollen an Hand weiterer Meßergebnisse einige Anwendungsmöglichkeiten der Apparatur gezeigt werden:

In der Abb. 16 sind die Ergebnisse einer Meßserie an PVC-Proben zusammengefaßt.

Aus dem gleichen Ausgangsmaterial (handelsübliches Trovidur) wurden verschiedene vorbehandelte Meßproben hergestellt. Für jede Probe wurde die spezifische Wärme über den Bereich 20 bis 130° C gemessen. In diesem Falle kann man aus Messungen der spezifischen Wärme die Vorbehandlung eines Materials erkennen.

Abb. 17 zeigt das Schmelzverhalten einer gereinigten Diphenylprobe (35 mg Substanz, ungefähr 1 cal Schmelzwärme).

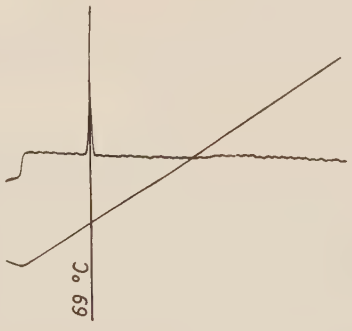


Abb. 17. Meßkurve der Schmelzwärme einer Diphenylprobe

Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt (8) wurde eingezeichnet. Solche Schmelzpunktbestimmungen lassen sich im allgemeinen schon mit 10 mg Substanz durchführen. Die Breite und Temperaturlage des Schmelzintervalls läßt den Reinheitsgrad einer Substanz erkennen.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde ermöglicht durch großzügige Unterstützung seitens der *Research Corporation, New York*, für welche wir hiermit unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Zusammenfassung

Es wurde ein Kalorimeter zur Bestimmung spezifischer Wärmen und Umwandlungswärmen hochpolymerer Substanzen aufgebaut.

Der Temperaturbereich liegt zwischen — 180° und + 350° C. Es ist möglich, mit steigender oder fallender Probentemperatur zu messen. Die Meßgeschwindigkeit (Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit des Mantels) kann zwischen 0,05 und 1 grad/min variiert werden.

Die erforderlichen Substanzmengen sind kleiner als 1 g. Das Material kann in jeder vorliegenden Form ohne irgendeine spezielle Vorbehandlung zur Messung verwendet werden.

Die Meßwerte werden stetig registriert. Aus den Meßkurven läßt sich die spezifische Wärme direkt ablesen. Umwandlungswärmen können durch graphische Integration aus den Meßkurven gewonnen werden.

Der Gesamtfehler ist von der Wahl des Temperaturbereichs und der speziellen Versuchsbedingungen abhängig. Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen läßt sich der Fehler unter ± 5% halten. Feinheiten im Gang der spezifischen Wärme lassen sich mit weniger als ± 2% Fehler messen.

Einige Anwendungsbeispiele werden gegeben.

Schrifttum

1) *Jenckel, E.*, in: *Stuart*, Physik der Hochpolymeren, III, 439 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955)
2) *Jäckel, K.*, Kolloid-Z. **137**, 130 (1954).
3) *Nernst, W.*, Ann. Phys. **36**, 395 (1911).
4) *Dole, M.* u. Mitarb., Rev. Sci. Instrum. **22**, 812 (1951).
5) *Hoffman, J. D.*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1696 (1952).
6) *D'Ans – Lax*, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker (Berlin 1943).
7) *Kohlrausch, F.*, Praktische Physik (Leipzig 1951)
8) *Staude, H.*, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch (Leipzig 1949).

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

Untersuchungen an Kollagen

4. Mitt.: Synthese von radioaktivem p,p′-Difluor-m,m′-Dinitrodiphenylsulfon und dessen Reaktion mit Kollagen*)

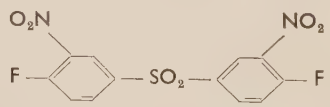
Von Helmut Zahn und Ehrenfried Nischwitz (1)

Mit 12 Abbildungen und 10 Tabellen

(Eingegangen am 20. Mai 1960)

Problemstellung

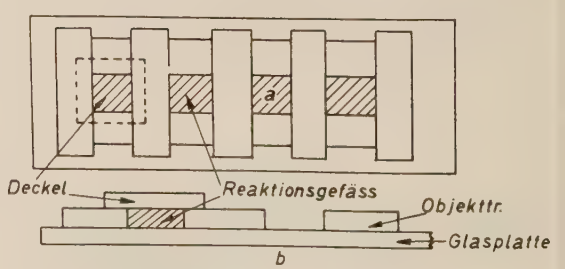
In einer früheren Arbeit (2) war bereits die Reaktion von FF-Sulfon (I) mit Sehnenkollagen studiert worden. Aus dem Umsetzungsprodukt von I mit einer aus Sehnenkollagen bereiteten Folie wurden einfache und gemischte Brücken-bis-aminosäuren von Lysin und Hydroxylysin isoliert und auf eine Häufung dieser Aminosäuren in bestimmten Bereichen des Kollagens geschlossen. I wirkt wie ein „Reaktivgerbstoff". Erstmalig konnte an dieser, wenn auch speziellen *Gerbungsreaktion* die Ursache der Gerbung durch rein chemische Methoden geklärt werden.



I

p,p′-Difluor-m,m′-dinitro-diphenylsulfon (FF-Sulfon)

Die Isolierung der Reaktionsprodukte von I mit Lysin und Hydroxylysin aus Totalhydrolysaten der gegerbten Folie war experimentell schwierig. Daher mußte man sich in der früheren Arbeit mit *D. Wegerle* (2) mit einer quantitativen Untersuchung eines 120 Stunden mit I umgesetzten Kollagen-Präparates begnügen. Es interessierte jedoch auch die Kinetik der Reaktion: Unter welchen Bedingungen erreicht die Brückenreaktion ihr größtes Ausmaß. Für diese Fragestellung war eine „Gerbung" der Kollagenfolie mit radioaktivem I ein brauchbarer Weg. Das mit FF-Sulfon „gegerbte" Kollagen sollte dann hydrolysiert, die einzelnen Dinitrodiphenylsulfon-aminosäuren papierchromatographisch getrennt und die Konzentration der radioaktiven Aminosäurederivate durch Auszählen der Impulse bestimmt werden.



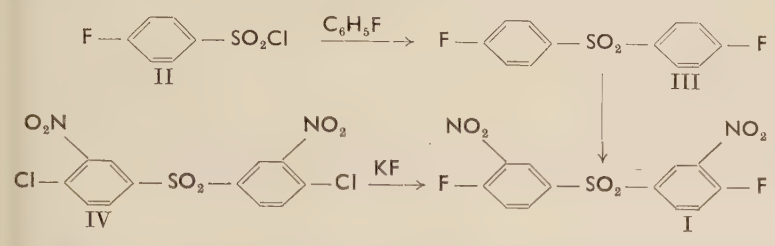
a) Aufsicht
b) Seitenansicht

Abb. 1. Schema der Herstellung von Mikroreaktionskammern durch Aufkitten von Objektträgern auf eine Glasplatte. Von oben und von der Seite gesehen

*) Dr.-Ing. e. h. *Hans Freudenberg* gewidmet

Radioaktives p,p′-Difluor-m,m′-dinitro-diphenylsulfon

Radioinaktives I erhält man aus p-Fluorbenzol-sulfochlorid (II) und Fluorbenzol



über p,p′-Difluor-diphenylsulfon (III) als Zwischenstufe und nachfolgende Nitrierung von III (3). I kann auch aus p,p′-Dichlor-m,m′-dinitro-diphenylsulfon (IV) durch Umsetzen mit Kaliumfluorid erhalten werden. Auf Grund zahlreicher Vorversuche entschieden wir uns für den Weg II → III → I. Radioaktives Fluorbenzol wurde nach *G. Schiemann* (4) aus radioaktivem Anilin (käuflich) über Benzoldiazonium-fluoroborat durch dessen sehr vorsichtige thermische Zersetzung erhalten. Die maximale Ausbeute betrug 55–56%. Die *Friedel-Crafts*-Kondensation mit inaktivem II zu III und die Nitrierung zu I verliefen in hohen Ausbeuten. 151,5 mg analysenreines I vom Schmp. 194° und einer Gesamtaktivität von 660 mC wurden in einer Gesamtausbeute von 44% bezogen auf Anilin-hydrochlorid erhalten.

Die Reaktion zwischen radioaktivem I und Kollagenfolie

Für die Umsetzung von radioaktivem I mit Kollagen mußte eine Mikromethode ausgearbeitet werden. 5 mg lufttrockene Folienstücke (~ 1 cm²) wurden in flachen Mulden von etwa 0,3 ml Volumen untergebracht, die durch Aufkitten von Objektträgern auf eine Glasplatte entstehen (vgl. Abb. 1). Die einzelnen Mulden wurden mit Siliconöl hydrophobiert, mit den Folien und Reaktionslösungen beschickt, dann mit Objektträgern abgedeckt und luftdicht verkittet.

Vorversuche mit inaktivem I nach der Mikromethode wurden chromatographisch(1) sowie durch quantitative Bestimmung der nicht umgesetzten Restmengen an Lysin und Hydroxylysin ausgewertet. Ein optimaler Umsatz wurde bei folgenden Bedingungen erreicht: 5 mg Kollagen, mit 10%iger $NaHCO_3$-Lösung imprägniert, 0,0347 ml einer Lösung von 30 mg I in 1,1 ml Dimethylformamid + 0,2 ml Wasser. Dies entspricht einem molaren Verhältnis von I zu Lysin und Hydroxylysin wie 1:1 und einem Flottenverhältnis von etwa 1:7. Reaktionstemperatur 35°.

Zum Studium der Kinetik wurde die Reaktionsdauer zwischen 20 min und 120 Stunden variiert und jedes einzelne Reaktionsprodukt folgendermaßen quantitativ untersucht:

a) Chemisch gebundenes Sulfon

Alle Folienstücke wurden unter gleichen Bedingungen (Geometrie, Absorption und Rückstreuung) auf Aluminium-Präparate-Schälchen unter einem Zählrohr vermessen. Die Abhängigkeit der Radioaktivität der Folie von der Reaktionszeit geht aus Abb. 2 hervor.

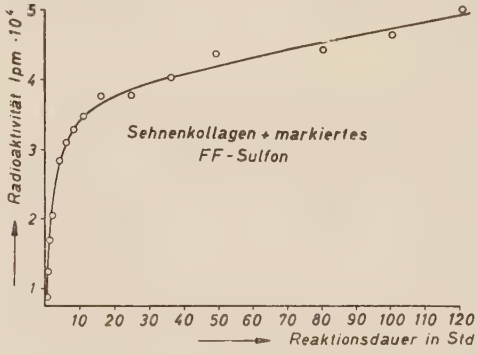


Abb. 2. Zunahme der Radioaktivität in 10^4 Imp./Min. von Kollagen mit der Dauer der Einwirkung von FF-Sulfon

b) Bildung der einzelnen Sulfonaminosäuren

Die umgesetzten Folienstücke wurden totalhydrolysiert und je 5 Hydrolysate wie in der früheren Arbeit gemeinsam chromatographiert. Hierauf zerschnitt man die Chromatogramme in 5 Längsstreifen und führte diese mit Hilfe eines Transportgerätes unter einem *Geiger-Müller*-Zählrohr durch. Die Radioaktivität der einzelnen Flecken auf dem Papyrogramm wurde über ein Ratemeter auf einem mit gleicher Geschwindigkeit ablaufenden Papierstreifen registriert. Abb. 3. zeigt einen derartigen Registrierstreifen mit 5 Peaks, deren Flächeninhalt der im Sulfonaminosäurederivat enthaltenen radioaktiven Sulfonmenge und damit der Menge an Aminosäuren direkt proportional ist.

Durch graphisches Auftragen der planimetrierten Flächeninhalte gegen die Reaktionsdauer wurden fünf Kurven erhalten, aus denen die Geschwindigkeit der Bildung der 5 Sulfonderivate von Lysin und Hydroxy-

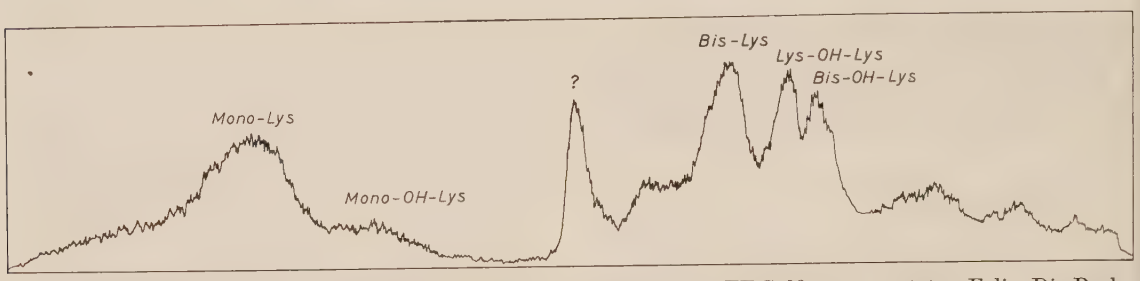


Abb. 3. Zähldiagramm eines Papyrogrammstreifens der 6 Stunden mit FF-Sulfon umgesetzten Folie. Die Peaks entstammen den folgenden Verbindungen (von rechts nach links) Hydroxylysin-Sulfon-Hydroxylysin, Hydroxylysin-Sulfon-Lysin, Lysin-Sulfon-Lysin, Hydroxylysin-Sulfon-OH. Lysin-Sulfon-OH

lysin abgelesen werden konnte. Auf eine Wiedergabe dieser Kurven wird jedoch verzichtet. Dafür werden diejenigen Kurven gebracht, in welchen anstelle der Flächeninhalte der Peaks der Zähldiagramme die umgerechneten Lysin- und Hydroxylysingehalte in Mikromolen/g Kollagen gegen die Reaktionsdauer aufgetragen sind (Abb. 4 bis 10).

c) Bestimmung des molaren Umsatzes

Für die Umrechnung Radioaktivität der Peaks → Konzentration Lysin oder Hydroxylysin war es notwendig, durch absolute Messungen an isolierten Sulfon-aminosäuren die Beziehung Impulse/min → Menge in γ zu klären. Zunächst wurde die Zählausbeute der Apparatur mit Hilfe von Lösungen bekannter Konzentrationen an I bestimmt. Das folgende Beispiel zeigt den Gang der Berechnung:

23,6 γ I ergaben 6942 Impulse/min. Unser Präparat mit seiner spezifischen Radioaktivität von 1,5 mC pro Millimol ließ jedoch für 23,6 γ (= 0,0688 μMol) $2{,}29 \times 10^5$ Zerfälle/min erwarten (1 m C ≙ $2{,}22 \times 10^9$ Zerfälle/min).

$\frac{6942}{2{,}29 \cdot 10^5} \cdot 100$ ergibt eine Zählausbeute von 3,04%[1]).

Aus der spezifischen Aktivität von I folgt ferner, daß 1 μMol I $33{,}3 \cdot 10^5$ Zerfälle/min liefert. 1 μMol I und 2 μMole Hydroxylysin bilden die eine der drei aus Sulfon-Kollagen isolierten Brücken-bis-aminosäuren. In einem Beispiel wurden für das durch Elution vom Chromatogramm isolierte und ausgemessene Bis-Hydroxylysin $1{,}73 \cdot 10^5$ Zerfälle/min gefunden. Also enthält die Verbindung $\frac{1{,}73}{33{,}3}$ = 0,0519 μMole I oder den doppelten Betrag = 0,1038 μMole Hydroxylysin. Um nun festzustellen, wieviel Prozent des gesamten Hydroxylysins im Kollagen mit I reagiert haben, muß man berücksichtigen, daß alle Versuche mit 5,00 mg Kollagen (4,3 mg Trockenprotein) enthaltend 1,17% Hydroxylysin oder absolut 51 γ oder 0,309 μMole ausgeführt wurden. Davon wurden – wie ausgeführt – 0,1038 μMole als „Bis-Hydroxylysin" isoliert. Es haben also $\frac{0{,}1038}{0{,}309}$ = 33,6% des im Kollagen eingebauten Hydroxylysins mit FF-Sulfon bifunktionell reagiert. Vor der Elution vom Papyrogramm verursachte der Bis-Hydroxylysinfleck im Zähldiagramm eine Fläche von 60,2 E^2 [2]). Insgesamt 4 derartige Absolutmessungen an eluierten I-Derivaten erlaubten die Umrechnung aller Flächen-

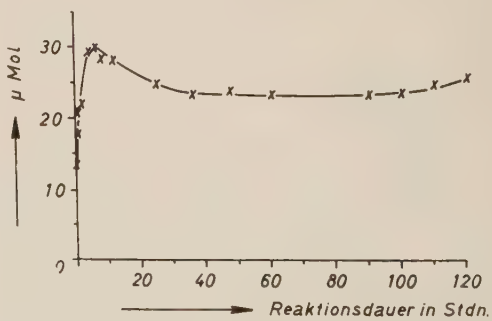


Abb. 4. Bis-Hydroxylysin in μMolen/g Kollagen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer in Stunden

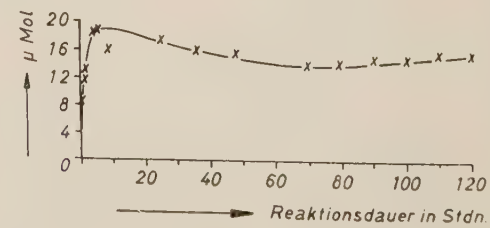


Abb. 5. Lysin-Hydroxylysin in μMolen/g Kollagen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer in Stunden

[1]) In der Dissertation *Nischwitz* ist bei der spezifischen Aktivität von I ein Fehler unterlaufen. Es muß heißen: I besitzt eine spezifische Aktivität von 1,5 mC/mMol.
Die Gesamtaktivität beträgt 660 μC. Dadurch beträgt die Zählausbeute 3,04%.

[2]) E^2 bedeutet Quadrateinheiten. Es wurde nicht versucht, diese in cm² umzurechnen, da nur die relativen Werte der Flächeninhalte interessant sind.

inhalte der Zähldiagramme in die Menge an radioaktiven I-Derivaten, welche zur Erleichterung von Vergleichen in μMolen pro g Kollagen ausgedrückt wurde. Die Abb. 4 bis 10 sind das Resultat dieser Auswertung.

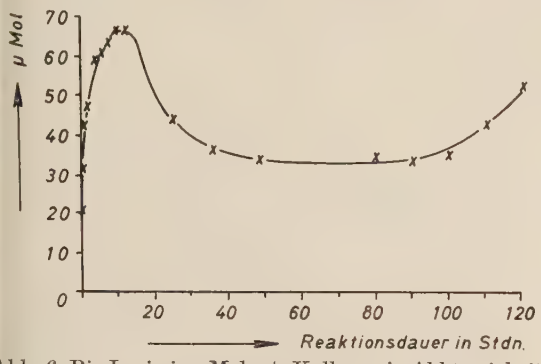


Abb. 6. Bis-Lysin in μMolen/g Kollagen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer in Stunden

Die Kurven 4–6 zeigen, daß sich die Sulfon-bis-Aminosäuren rasch bilden, ihre Konzentrationen ein Maximum bei

~ 6 (Bis-Hydroxylysin),
~ 9 (Lysin-Hydroxylysin)
und ~ 12 (Bis-Lysin) Stunden

erreichen und später abnehmen. Nach 12 Stunden liegen 54,9% des umgesetzten Hydroxylysins und 22,5% des Lysins als Brückenverbindungen und nur 24,6 bzw. 19,8% als Monoderivate vor. Bei sehr langen Reaktionszeiten (über 100 Stunden) beobachtet man besonders beim Lysin eine deutliche erneute Zunahme.

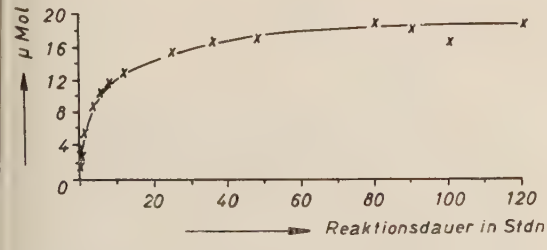


Abb. 7. Mono-Hydroxylysin in μMolen/g Kollagen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer in Stunden

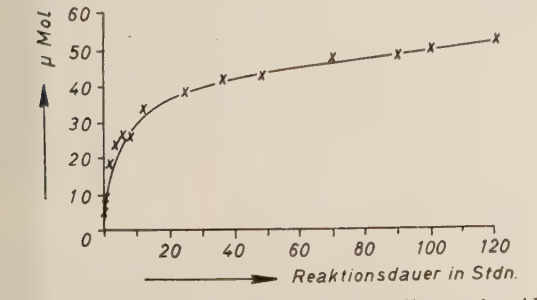


Abb. 8. Mono-Lysin in μMolen/g Kollagen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer in Stunden

Einen anderen Verlauf zeigen die Kurven der Abb. 7 und 8. Die Konzentration der monofunktionellen I-Derivate nimmt mit der Reaktionsdauer zu. Berechnet man den Gesamtumsatz für Hydroxylysin (Abb. 9) und Lysin (Abb. 10) aus den 5 ausgewerteten Sulfonverbindungen, so stellt man fest, daß schon nach 6–10 Stunden Reaktionsdauer alle zugänglichen ε-Aminogruppen des Kollagens mit I reagiert haben. Erst nach 100 Stunden werden zusätzlich freigelegte Lysinaminogruppen gebunden.

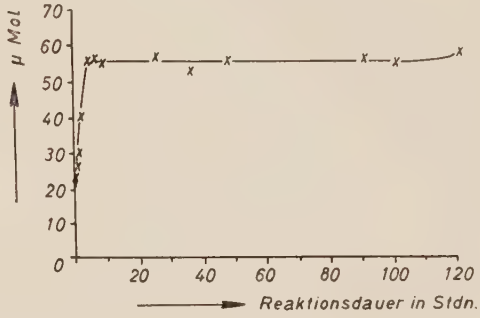


Abb. 9. Hydroxylysinumsatz in μMolen/g Kollagen

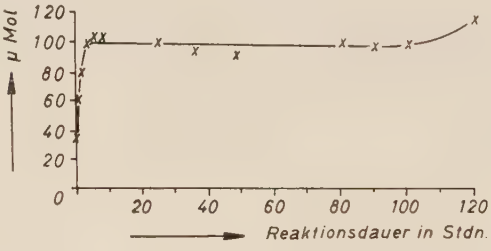


Abb. 10. Lysinumsatz in μMolen/g Kollagen

Die Abnahme der Konzentration an bereits gebildeten Brückenverbindungen (Abb. 4–6) kann bei der Konstanz der jeweiligen Gesamtumsätze nur so erklärt werden, daß Brücken zerstört werden und dafür Monoderivate von I entstehen. Die naheliegende Erklärung einer Hydrolyse der Brücken und einer neuen monofunktionellen Reaktion der

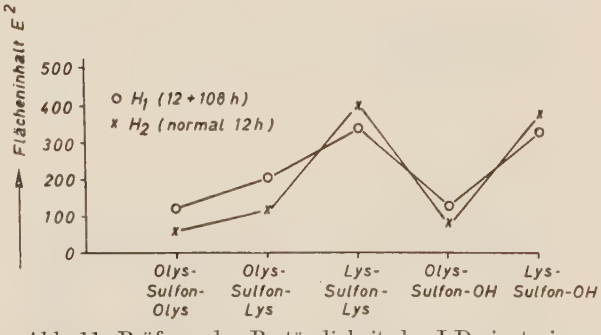
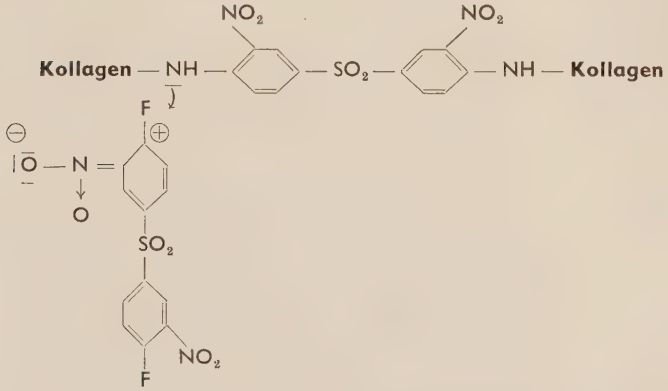


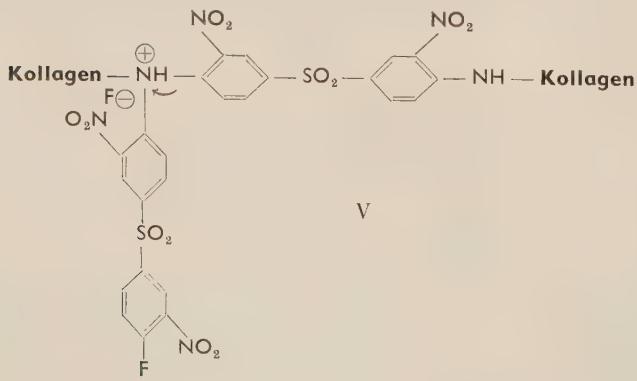
Abb. 11. Prüfung der Beständigkeit der I-Derivate in Kollagen gegen eine 108stündige Pufferbehandlung

freigelegten ε-Aminogruppen mit I erwies sich nach experimenteller Prüfung als unzutreffend. Hierzu wurden 2 Proben Kollagen 12 Stunden lang mit I umgesetzt, beide Reaktionsprodukte gereinigt, aber nur eines in Pufferlösung weitere 108 Stunden eingelegt. Es ergab sich, daß die Konzentrationen der 5 I-Derivate bei beiden Präparaten (H_1 12 Stunden mit I, zusätzlich 108 Stunden nur mit Puffer – H_2 12 Stunden mit I) etwa gleich waren (vgl. Abb. 11).

Bei Richtigkeit der Hydrolysentheorie wäre bei H_1 eine Zunahme der Konzentration monofunktioneller auf Kosten bifunktioneller I-Derivate zu erwarten gewesen. Die Bindung der ε-Aminogruppe an I ist jedoch offensichtlich gegen Bicarbonat bei 35° während der längsten hier untersuchten Einwirkungsdauer stabil. Wir glauben daher, die Umwandlung von Brücken in Monoprodukte durch eine direkte Umarylierung mit I nach folgender Formulierung erklären zu können:

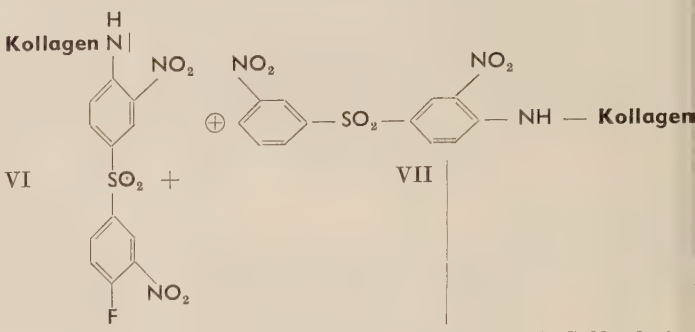


Nucleophiler Angriff der NH-Gruppe an I

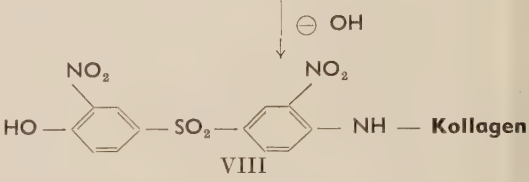


V

Bildung eines diarylierten Produktes V



Bildung von F-Sulfon-lysin(hydroxylysin) VI und Sulfon-lysin-(hydroxylysin)-carboniumion VII



Bildung von OH-Sulfon-Lysin(hydroxylysin) VIII aus dem Carboniumion VII und Hydroxylion

Dieser Reaktionsweg entspricht formal der Umdiazotierung mit dem Unterschied, daß es sich hier um eine nucleophile Substitutionsreaktion einer -NH-Gruppe, dort um den elektrophilen Angriff einer Arylgruppe handelt (5). Eine endgültige Klärung dieser in der Dinitrophenylchemie unseres Wissen neuen Reaktion versprechen wir uns von dem Studium der Reaktion FDNB (radioaktiv)[3] + DNP-(inaktiv)Glycin.

d) Der maximale Umsatz der ε-Aminogruppen

In Tab. 1 ist die Bilanz einer 120-Stunden-Reaktion wiedergegeben, aus der hervorgeht, daß insgesamt 82% des Hydroxylysins und 56% des Lysins unseres Sehnenkollagens mit I reagiert haben. In der früheren Arbeit waren die entsprechenden Zahlen ~ 78 und ~ 59. Die Diskrepanz besonders beim Hydroxylysin beruht vor allem darauf, daß für diese Aminosäure früher ein Literaturwert (1,39), hier aber der durch die Moore- und Stein-Analyse ermittelte Wert von 1,17% zugrunde gelegt wurde.

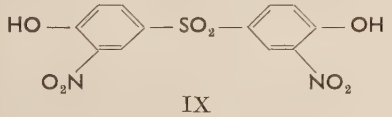
[3]) Radioaktives FDNB wurde inzwischen von *H. D. Weigmann* synthetisiert (unveröffentlichte Versuche im Rahmen einer Dissertationsarbeit).

Tabelle 1
Umsatzbildung für eine 120-Stunden-Reaktion

Verbindung	Mole/g Kollagen Hydroxylysin	Lysin
Bis-OH-Lys	26,0	—
Lys-OH-Lys	15,1	15,1
Bis-Lys	—	51,8
Mono-OH-Lys	19,0	—
Mono-Lys	—	52,4
Summe	60,1	119,3
Aminosäuregehalt im Kollagen	73,0	215,0
Totalumsatz in %	82,4%	55,6%

e) Die Ausbeute an radioaktiven Verbindungen und die I-Verluste

Um festzustellen, wieviel unseres Reaktivgerbstoffes mit dem Kollagen reagiert und wieviel unverändert oder zu Bis-phenol IX hydrolysiert verloren geht, wurden Messungen der Radioaktivität einer I-Lösung vor und nach der Reaktion mit Kollagen ausgeführt. 61,8% verbleiben danach in der Mutterlauge und den Waschflüssigkeiten. 37,5% des eingesetzten I wurden in einem Totalhydrolysat der umgesetzten Folie gefunden und hatten demnach mit dem Kollagen reagiert.



IX

Nachdem die Impulsrate des Totalhydrolysats bekannt war, konnte man die gefundene Radioaktivität der 5 I-Derivate zu der gesamten in der I-Folie vorhandenen Radioaktivität in Beziehung setzen. Das Ergebnis war, daß sich 81,8% der Gesamtradioaktivität des I-Kollagens in den isolierten 5 I-Derivaten wiedergefunden wurden. 4–5% entfallen auf IX, das sich bei der Totalhydrolyse von I-Folie bildet und auf den Chromatogrammen an die Lösungsmittelfront wandert. Weitere 2–3% entfallen auf I-haltige Verbindungen, die nicht oder fast nicht wandern (Huminsubstanzen und/oder Tyrosinderivate?). Der Rest von 5% der gemessenen Gesamtaktivität stammt aus einer Substanz, die im Chromatogramm zwischen den mono- und den bifunktionellen I-Derivaten liegt (vgl. Abb. 3).

Leider gelang die Konstitutionsermittlung dieser Substanz nicht, obwohl sie mit Hilfe einer Nylon-66-Pulversäule isoliert werden konnte, weil sich die isolierte Verbindung bei der alkalischen Hydrolyse zersetzte. Möglicherweise handelt es sich um ein Zuckerderivat (6).

Zahl der Querbrücken und Schrumpfungstemperatur

R. L. Sykes (7) ist eine physiko-chemische Analyse von Känguruhschwanzsehne nach Reaktion mit I zu verdanken. Das Produkt hatte eine Schrumpfungstemperatur (T_s) von 69°, eine Säurebindung von 0,55 mMol/g. Durch Anwendung der Theorie der gummiartigen Elastizität auf das zugelastische Verhalten gequollener, hydrothermal geschrumpfter I-Kollagenproben wurde berechnet, daß das Durchschnitts-Molgewicht zwischen Querbrücken von 34800 auf 6700 abgenommen und $4{,}2 \pm 1{,}1$ neue Querbrücken eingebaut worden sind. *Sykes* stellte fest, daß verschiedene Vernetzungsreagentien wie Formaldehyd, Glyoxal, FF-Sulfon, Chromsulfat und Olefin-Oxyde durch die Einführung von 3–5 neuen Querbrücken zwischen benachbarten Peptidketten eine Erhöhung der Schrumpfungstemperatur um 10° verursachen.

Es ist reizvoll, diese Zahlenangaben an Hand der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu prüfen, nachdem ja die Zahl der Bis- und Monoderivate für jede untersuchte Reaktionszeit aus den μMol-Angaben der Tab. 7 leicht zu erhalten ist.

So fanden wir nach 6 Stunden Reaktionsdauer

15,1 μMol/g Bis-OH-Lys
18,6 ,, Lys-OH-Lys
29,8 ,, Bis-Lys

zusammen 63.5 μMole Brücken/g Kollagen.

Dies sind auf das angenommene Ausgangs-Äquivalentgewicht für 1 Brücke von 34,800 rund 2,2 Mole zusätzlich eingeführter Querbrücken. Nach 6stündiger Reaktionsdauer hat die Schrumpfungstemperatur um 10° zugenommen. Für 10° benötigen wir also etwa 2,2 neue Querbrücken. Berechnet man die Zahl für das 120 Stunden umgesetzte Präparat (T_s = 10°), so sind es 54 μMole Brücken/g oder 1,9 Brücken/34800. Hier ergeben sich also 1,9 Brücken für eine Zunahme der T_s von 10°. Die Abnahme der für eine Erhöhung der T_s um 10° erforderlichen Anzahl von Querbrücken bei langen Reaktionszeiten hat ihren Grund in der Gerbwirkung auch der Monoderivate (vgl. frühere Mitt.). Waren nach 6 Stunden nur 36,3 μMole/g Monoderivate eingebaut, so waren es nach 120 Stunden mit 71,4 nahezu doppelt so viel.

Die zusätzlichen 35 μMole Monoderivate kompensierten den Verlust an 9,5 μMolen Brücken, denn die T_s der beiden Präparate war mit 75–76° etwa gleich.

Daraus ergibt sich ein Nebenresultat der Arbeit. Wenn I monofunktionell reagiert, entfaltet es etwa nur $^1/_4$ der Gerbwirkung (gemessen an der Erhöhung der Schrumpfungstemperatur), die es bei bifunktioneller Reaktion zeigt. Im ganzen werden die Angaben von *Sykes* durch die vorliegende Arbeit bestätigt, und zwar wurde gefunden, daß für eine Erhöhung der T_s um 10° mit Hilfe von FF-Sulfon etwa 2 Querbrücken auf ein Äquivalentgewicht des Kollagens von ca. 35000 erforderlich sind.

Zur Häufung von Lysin und Hydroxylysin im Kollagen

In der früheren Arbeit wurde versucht abzuschätzen, ob sich bei statistischer Verteilung der ε-Aminogruppen im Kollagen soviel Brücken bilden können. Das Ergebnis war, daß nur bei Häufung der basischen Aminosäuren etwa im Sinne der Hypothese von *Bear* die Tatsache zu erklären ist, daß 25 bis 30% des Hydroxylysins als Brücke Bis-Hydroxylysin vorliegen.

Mit dem Befund der vorliegenden Arbeit, wonach die Brückenreaktion zu Beginn der Reaktion stark begünstigt ist, kommen wir zu noch höheren Zahlen für den Anteil der Brückenreaktion, wodurch die Schlußfolgerungen der vorstehenden Arbeit untermauert werden[4]).

Nach 6 Stunden Reaktionsdauer haben vom Kollagen-Hydroxylysin nicht weniger als 42% zur Brücken-bis-aminosäure Bis-Hydroxylysin reagiert.

Zur Anwendungstechnik

Die in der vorliegenden Arbeit angewendeten Reaktionsbedingungen lassen weit eher eine technische Anwendung wirtschaftlich erscheinen als die in der früheren Arbeit in hohem Überschuß eingesetzten I-Mengen. So wurden für 5 mg lufttrockenes Kollagen 801 γ I oder 16% vom Kollagengewicht an I eingesetzt, die nach 120 Stunden zu etwas weniger als 40% mit dem Kollagen reagierten. Man benötigt also rund 6% Reaktivgerbstoff vom Kollagengewicht.

Günstiger ist die Bilanz für eine Reaktionsdauer von 6 Stunden. Hier sind 54,2 μMole I als Brücke und 36,3 μMole monofunktionell, zusammen ca. 90 μMole I/g Kollagen eingebaut worden. Weitere rund 20 μMole I wurden für die Bildung nicht aufgeklärter Kollagen-Reaktionsprodukte verbraucht (vgl. Abschnitt e). 110 μMole entsprechen bei einem Molgewicht des I von 344 ca. 37,8 mg I/g Kollagen oder rund 3,8%.

Bei kurzen Reaktionszeiten wird also Gerbstoff gespart und trotzdem dieselbe Erhöhung der T_s um 10° erreicht. Außerdem sind die Verluste an Reaktivgerbstoff durch Hydrolyse in der Flotte bei kurzen Zeiten zu vernachlässigen. Man kann mit stehender Flotte arbeiten, d. h. den verbrauchten Reaktivgerbstoff nachsetzen und neues Kollagenmaterial gerben. Das Produkt I könnte wegen seiner einfachen Darstellung aus billigen Zwischenprodukten zu wirtschaftlich tragbaren Kosten zugänglich werden.

Beschreibung der Versuche

Radioaktives p,p′-Difluor-m,m′-dinitro-diphenylsulfon (I)

a) Radioaktives Phenyldiazoniumfluoroborat

Die Vorschriften von *D. T. Flood* (8) sowie *A. Roe* (9) wurden in den mikropräparativen Maßstab übertragen. Zu 130,1 mg *Anilin-hydrochlorid* (1 mMol der spezifischen Radioaktivität 1,5 mC/mMol) fügte man im Zentrifugenglas (1,1 × 7 cm) 0,0855 ml Wasser und 0,104 ml 10 n HCl zu, kühlte auf — 30° ab und ließ die Lösung von 65,4 mg *Natriumnitrit* in 0,0825 ml Wasser aus einer Kapillarpipette zutropfen (1 Tropfen/Min.). Beim Erwärmen auf — 2° löste sich das Diazoniumchlorid auf. Die klare, schwach gelbliche Lösung wurde erneut auf — 30° abgekühlt und tropfenweise mit 0,364 ml einer 45%igen HBF_4-Lösung versetzt, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine halbe Stunde bei 0° gehalten und hierauf in einer Eis-Kochsalz-Mischung 3 Minuten bei 6000 Umdrehungen/Min. zentrifugiert. Nach Abpipettieren der Mutterlauge, Waschen des Niederschlags mit Wasser, Zentrifugieren, Waschen mit Methanol und Äther, Zentrifugieren und Gefriertrocknen erhielten wir schließlich 191,8 mg Fluoroborat (ca. 100% d. Th.).

b) Radioaktives Fluorbenzol

Das Fluoroborat wurde im gleichen Zentrifugenglas bei Normaldruck in einer Hochvakuumapparatur thermisch zersetzt und die flüchtigen Zersetzungsprodukte Fluorbenzol und Bortrifluorid an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Glasfinger kondensiert. Danach wurde die Apparatur geschlossen und *Fluorbenzol* sowie Bortrifluorid im Hochvakuum in die Reaktionskolben überdestilliert. Schließlich trennte man das Bortrifluorid durch fraktionierte Destillation ab. Ausbeute 52,8 mg (54,8% d. Th.).

[4]) Nach *Hargitay* (Diskussionsbemerkung, Freiburg 1959) könnte die bifunktionelle Reaktion auch ohne Häufung folgendermaßen erklärt werden: Sobald eine Querbrücke gebildet ist, werden die Polypeptidketten ihre Lage entsprechend ändern, in Register gehen, so daß alle ε-Aminogruppen benachbarter Ketten in für die Querbrücken günstiger Lage stehen (Reißverschlußmechanismus). Vgl. auch *K. Kühn*, Angew. Chem. **71**, 703 (1959).

Radioinaktives p-Fluor-benzolsulfochlorid (II)

Aus 192 mg *Fluorbenzol* und 1 g *Chlorsulfonsäure* ıter Anlehnung an die Vorschrift von *E. H. Huntress* ıd *F. H. Carten* (10). Reinigung des über P_2O_5 ge- ockneten Rohproduktes durch Kurzweg-Destillation. eiße Nadeln vom Schmelzpunkt 35° (Ausb. 85% Th.).

p,p'-Difluor-diphenylsulfon (III)

Das radioaktive *Fluorbenzol* (52,8 mg) wurde in nem 100-ccm-Spitzkolben destilliert, welcher mit .7 mg radioaktivem p-Fluorbenzolsulfochlorid und 0 mg $AlCl_3$ beschickt worden war. Nach dem Ab- ingen der Reaktion wurde der Kolben noch 1 Stunde ıf dem Dampfbad erhitzt. Das zähe dunkelgrüne eaktionsprodukt wurde auf — 20° abgekühlt und vor- chtig mit Eiswasser versetzt. Hierauf wurde der gelb- chweise Niederschlag in Chloroform aufgenommen, im heidetrichter von der wäßrigen Phase getrennt und ese zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die ver- nigten Chloroformlösungen wurden im Emich-Kolben ngedampft und der Rückstand im Emich-Kolben aus thanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 128,5 mg eiße Nadeln vom Schmelzpunkt 97–98° (92% d. Th. ezogen auf Fluorbenzol).

Radioaktives p,p'-Difluor-m,m'-dinitro-diphenyl- sulfon (I)

Aus 128,5 mg III durch Einwirkung einer Mischung on 0,64 ml konz. Schwefelsäure und 0,171 ml uchender Salpetersäure. Die Umsetzung erfolgte nächst bei — 20°, dann bei Zimmertemperatur und hließlich bei Wasserbadtemperatur (2 Stunden). ierauf wurde auf — 20° abgekühlt, 1,5 ml Wasser vor- chtig zugesetzt und die Mischung auf Raumtemperatur bracht. Der grünlichgelbe Niederschlag wurde ab- triert, mit Eiswasser neutral gewaschen und aus eton/Wasser umkristallisiert. Gelbliche Kristalle vom hmelzpunkt 192–193,5°. Ausbeute 151,5 mg (87% Th. und 44% bezogen auf Anilin-hydrochlorid), mit ner spezifischen Radioaktivität von 1,5 mC/mMol. esamtaktivität der 151,5 mg I = 660μC.

eaktion von I mit Kollagenfolie im Mikro- maßstab

5,00 mg Sehnenkollagenfolie (2) wurden in 10% ige atriumhydrogencarbonatlösung eingelegt, abgepreßt ıf einem Objektträger geglättet und über P_2O_5 ge- ocknet. 30 mg FF-Sulfon (I) wurden in 1,1 ml frisch stilliertem Dimethylformamid und 0,2 ml dest. Wasser löst. Zu der Folie im Mikroreaktionsgefäß (Abb. 1) gte man 0,0347 ml I-Lösung (= 801 γ) hinzu. Die eaktionskammer wurde durch Aufkitten eines Ob- ktträgers verschlossen. Man ließ 20 Minuten bei 35° agieren. In derselben Weise wurden Umsetzungen mit eaktionszeiten von 40 Minuten, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 25, 36, , 70, 80, 90, 100, 110 und 120 Stunden ausgeführt.

Nach beendeter Umsetzung wurden die eigelb ge- rbten Sulfon-Folienstücke zweimal mit Dimethyl- rmamid und einmal mit Wasser gewaschen, danach Stunden in 1% ige Natriumhydrogencarbonatlösung, nige Stunden in dest. Wasser, 24 Stunden in stark ver- nnte Essigsäurelösung ($p_H \sim 4$) und weitere 24 Stun- n in bidestilliertes Wasser eingelegt. Schließlich rde 48 Stunden mit Aceton im Soxhlet extrahiert. Zur Totalhydrolyse wurde jedes Folienstück einzeln it 1 ml 6 n HCl 15 Stunden bei 105° gehalten und die lzsäure durch Eindunstenlassen des Hydrolysats im kuumexsikkator über konz. Schwefelsäure und Na- iumhydroxyd entfernt.

Herstellung der Zähldiagramme

Jeweils das ganze Hydrolysat eines 5-mg-Kollagen- ansatzes (enthaltend 4,3 mg Proteinsubstanz) wurde punktförmig auf einen der 5 Startpunkte des Chromato- graphierstreifens (58 × 14,5 cm) aufgetragen. Die Chro- matogramme liefen 5 Tage absteigend in SBA (75 Teile sec. Butanol, 15 Teile Ameisensäure (90%) und 10 Teile Wasser). Man trocknete an der Luft 24 Stunden und schnitt das Chromatogramm in 5 Streifen von 3 cm Breite. Diese Streifen ließ man durch ein Papierchroma- togrammtransportgerät (Frieseke & Hoepfner, Er- langen) unter einem Geiger-Müller-Zählrohr durch- laufen. Als Zählrohr wurde ein halogengequentschtes Endfenster-Zählrohr Nr. 18505 (Massebelegung 1.34 mg/cm²) der Firma Elektro Spezial, Hamburg, verwendet. Um eine bessere Trennung bei der Aus- messung der einzelnen Flecken zu erreichen, wurde zwischen Zählrohr und Chromatogramm eine 3 bzw. 5 mm breite Blende aus V_2A-Stahl eingeschoben. Die vom Zählrohr abgegebenen Impulse wurden über einen Verstärker einem Ratemeter zugeleitet. Der von diesem registrierte Mittelwert wurde mit Hilfe eines Tinten- schreibers auf Registrierpapier fixiert. Die Zähldia- gramme wurden nach Festlegung der Nullinie mit einem Planimeter ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Auswertung der Zähldiagramme von 20-Min. bis 120-Stunden-Umsätzen, ausgedrückt durch die Flächen- inhalte der radioaktiven Peaks

Probe Nr.	Reak- tions- dauer h	Bis-HO-Lys-Ver- bindung E^2	Lys-HO-Lys-Ver- bindung E^2	Bis-Lys-Ver- bindung E^2	Mono-HO-Lys-Ver- bindung E^2	Mono-Lys-Ver- bindung E^2
1	0,33	84,7	102,8	118,4	14,5	47,8
2	0,67	113,1	117,5	192,7	36,8	97,9
3	1	133,3	143,1	260,2	33,4	102,0
4	2	139,4	163,2	289,8	66,7	224,4
5	4	188,6	231,3	367,9	113,4	299,0
6	6	191,7	235,0	378,1	132,9	326,5
7	8	182,4	196,4	394,2	150,7	323,0
8	12	180,5		413,3	167,1	417,4
9	16		nicht bestimmt			
10	25	158,8	217,0	271,5	195,7	488,3
11	36	148,9	198,5	227,3	213,1	523,0
12	48	153,1	192,8	209,7	223,3	539,6
13	60		nicht bestimmt			
14	70	150,9	170,2			598,7
15	80		175,5	214,7	242 3	
16	90	149,1	184,6	210,7	227,5	608,3
17	100	150,4	182,6	219,2	227,3	633,5
18	110	159,3	189,4	270,9		
V_1	120	171,8	181,8	308,7		
V_2	120	149,6	179,6	310,2	237,5	651,1
V_3	120	186,8	194,5	304,1		
V_4	120	149,4	189,2	310,2	226,6	633,7
120-Stunden-Präparat (Mittel)		164,4	186,3	306,1	232,1	642,4

Absolute Messungen

a) Korrektur der Zählraten: Paralysiszeit

Die Paralysiszeit des Zählrohres wurde mit einem Oszillograph (Tetronix, Type 310) zu 200 μsec be- stimmt. Zu diesem Zweck wurde eine Uranquelle (U^{238}) mit 15000 Ipm unter das Zählrohr gelegt, die Impulse nach der Hochspannung abgegriffen und dem

vertikalen Ablenkungskondensator der Kathodenstrahlröhre zugeführt. Die horizontale Ablenkung wurde auf etwa doppelte Paralysiszeit eingestellt. Nun ließ sich durch einfache, lineare Ausmessung des Schirmbildes die Totzeit und die Erholungszeit des Zählrohres bestimmen, die Summe der beiden ergibt die Paralysiszeit. Aus dieser Zeit wurde nach einem graphischen Verfahren von *R. A. Faires* und *D. H. Parks* (11) eine Korrekturtabelle für die einzelnen Zählraten aufgestellt. Das graphische Verfahren zeigt Abb. 12.

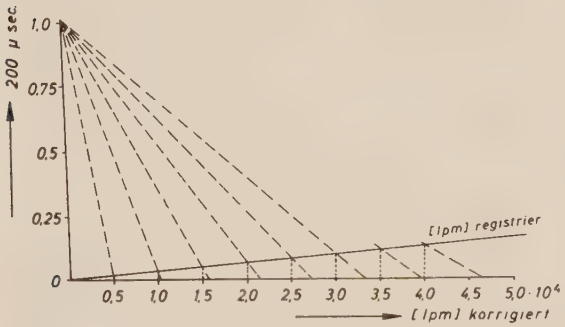


Abb. 12. Tafel zur Bestimmung der korrigierten Zählraten für eine Paralysiszeit von 200 µsec.

b) Zählausbeute des FF-Sulfons

Zweimal 1,180 mg I wurden in zwei 2 ml Meßkolben in Äthanol/Dimethylformamid (1:1) gelöst. Je zwei Proben von 0,04 ml (enthaltend je 23,6 γ I) wurden von beiden Lösungen auf Präparateschälchen unter einem Infrarotstrahler eingedampft. Die Proben wurden in einer Bleikammer (Firma Elektro Spezial, Hamburg) in Raste I mit einem Endfensterzählrohr (Massebelegung $< 2\,mg/cm^2$) mit Kathodenfolger ausgemessen.

Die in Tabelle 3 angegebenen Zählraten wurden aus jeweils 10 Messungen gemittelt.

Tabelle 3

Probennummer	Impulsrate gemessen	Impulsrate korr.	Untergrund	Resultierende Zählrate
P_1	6802	6952	10	6942
P_2	6969,8	7125	10	7115
P_3	6515,5	6646	11	6635
P_4	6932	7087	11	7076

Die mittlere Impulsrate von allen Proben beträgt 6942 Imp./Min., das sind für 1,180 mg (eingewogene Menge FF-Sulfon das 50fache) eine Impulsrate von $3{,}471 \times 10^5$ Imp./Min.

Wenn man berücksichtigt, daß 344 mg (1 mMol) FF-Sulfon eine Radioaktivität von 1,5 mC besitzen und daß 1 µC $22{,}2 \times 10^5$ Zerfällen pro Minute entspricht, so erhält man für 1,180 mg FF-Sulfon eine Zerfallsrate von $114{,}3 \times 10^5$ Zerfälle/Minute. Die Zählausbeute, als Quotient aus gemessener Impulsrate zu wirklicher Zerfallsrate, beträgt danach 3,04%.

c) Berechnung der Umsatzzahlen in µMolen/g

Die Hydrolysate von 120-Stunden-Präparaten ließ man so lange auf dem absteigenden Chromatogramm wandern, bis die drei Brückenderivate sauber getrennt waren. Hierauf wurden die Zähldiagramme dieser Chromatogramme aufgenommen und folgende Flächeninhalte gemessen:

Tabelle 4

Flächeninhalte im Zähldiagramm

Bis-Hydroxylysin-Verbindung	60,2 E^2
Lysin-Hydroxylysin-Verbindung	88,5 E^2
Bis Lysin-Verbindung	151,2 E^2

Nunmehr wurden die beiden einzelnen Flecken des Bis-Hydroxylysin und Bis-Lysin aus dem Papyrogramm ausgeschnitten und auf Aluminiumpräparateschälchen mit halbkonzentrierter Ameisensäure eluiert. Die Lösung wurde nach dem Eindunsten genau wie die I-Präparate in der Bleikammer auf die Zahl der Impulse vermessen (vgl. Tab. 5 und 6).

Tabelle 5

Radioaktivität der eluierten Flecken

Verbindung	Impulsrate abgelesen Imp./min	Impulsrate korr. Imp./min	Impulsrate (Untergr. abgezogen) Imp./min
Bis-Hydroxylysin	5171	5261	5249
Bis-Lysin	11476	11884	11873

Tabelle 6

Umsatzberechnung

Verbindung	Bis-Hydroxylysin	Bis-Lysin
Zerfälle/min [Impulsrate × 14,5 (entsprechend Zählausb.)]	$7{,}61 \cdot 10^4$	$17{,}21 \cdot 10^4$
Entsprechende I-Menge [vgl Abschnitt b)]	0,0519 µMole	0,1172 µMole
Mikromole Aminosäure in der Brücke	0,1038 µMole	0,2344 µMole
Aminosäure [γ]	16,8 γ	34,2 γ
Aminosäure in 4,3 mg Kollagen wasserfrei	51 γ	135 γ
Umsatz in %	33,6	25,4

Umsatzberechnung für Hydroxylysin-Lysin aus dem Zähldiagramm

Die Verbindung wurde nicht eluiert, sondern durch folgende Rechnung aus dem Zähldiagramm bestimmt.

Da die 151,2 E^2 des Bis-Lysin laut direkter Messung 0,1172 µMole I entsprechen, entsprechen den 88,5 E^2 der nicht eluierten gemischten Brücke 0,00687 µMole I oder Hydroxylysin oder Lysin bzw. 11,35 γ Hydroxylysin (= 22,3% des Kollagen-oxylysins) und 10,05 γ Lysin (= 7,42% vom Kollagen-lysin).

Die Umsatzberechnung für alle Versuche finden sich in Tab. 7 in µMolen/g Kollagen und Tab. 8 in Gew.-Proz. des Kollagenhydroxylysins und -lysins. Man beachte, daß es sich bei Bis-OH-Lys und Bis-Lys nicht um die µMole-Brücke, sondern um die doppelt so großen µMole-Werte der eingebauten Aminosäuren handelt. Dagegen können die anderen Angaben einschließlich der für die gemischte Brücke auch für die Berechnung des Gehalts an I im Kollagen verwendet werden.

Tabelle 7

lit FF-Sulfon erfaßbare Anteile an Lysin und Hydroxylysin im Verlauf der Reaktionszeit von 120 Stunden in μMol/g Kollagen

roben-Nr.	Reakt.-zeit	Bis-HO-Lys.-Verb.	Lys-HO-Lys.-Verb.	Bis-Lys-Verbind.	Mono-HO-Lys.-Verb.	Mono-Lys-Verbind.	Gesamt-HO-Lys	Gesamt-Lysin
1	20 min	13,4	8,1	19,8	1,14	3,95	22,6	31,9
2	40 min	17,9	9,3	30,4	2,90	7,72	30,1	47,4
3	1 h	20,8	11,3	41,0	2,62	8,04	34,7	60,3
4	2 h	22,0	12,9	45,7	5,27	17,8	40,2	76,4
5	4 h	29,8	18,3	58,0	8,95	23,6	57,1	99,9
6	6 h	30,2	18,6	59,6	10,5	25,8	59,3	104,0
7	8 h	28,7	15,5	62,1	11,9	25,4	56,1	103,0
8	12 h	28,4		65,3	13,2	33,2		
10	25 h	25,0	17,2	42,8	15,5	38,5	57,7	98,5
11	36 h	23,5	15,7	35,9	16,8	41,2	56,0	92,8
12	48,h	24,2	15,3	33,1	17,5	42,6	57,0	91,0
14	70 h	23,8	13,5			47,2		
15	80 h		13,9	33,9	19,2			
16	90 h	23,5	14,6	33,3	18,8	47,7	56.9	95,6
17	100 h	23,8	14,4	34,6	18,0	50,1	56,2	99,1
18	110 h	25,2	15,0	42,7				

Tabelle 8

lit FF-Sulfon erfaßbare Anteile an Lysin und Hydroxylysin im Verlauf der Reaktionszeit von 120 Stunden in Gew.-Proz.

Proben-Nr.	Reakt.-zeit	Bis-HO-Lys-Verb.	Lys-HO-Lys-Verb. HO-Lys	Lys	Bis-Lys-Verbind.	Mono-HO-Lys.-Verb.	Mono-Lys-Verbind.	Gesamt-HO-Lys	Gesamt-Lysin
1	20 min	19,5	11,3	3,67	8,76	1,59	1,84	32,39	14,27
2	40 min	24,85	12,92	4,31	14,13	4,04	3,59	41,81	22,03
3	1 h	29,05	15,7	5,25	19,1	3,67	3,75	48,42	28,10
4	2 h	30,65	17,95	5,99	21,3	7,33	8,25	55,93	35,54
5	4 h	41,4	25,4	8,48	27,0	12,45	10,98	79,25	46,46
6	6 h	42,2	25,8	8,94	27,8	14,59	11,98	82,59	48,72
7	8 h	40,25	21,93	7,2	28,95	16,55	11,85	78,73	48,00
8	12 h	39,6			30,4	18,35	15,34		
10	25 h	34,95	23,5	8,04	19,94	21,45	17,9	79,90	45 88
11	36 h	32,75	21,82	7,28	16,68	23,42	19,2	77,99	43,16
12	48 h	33,7	21,22	7,08	15,43	24,6	19,8	79,52	42,31
14	70 h	33,15	18,68	6,26			22,0		
15	80 h		19,3	6,44	15,78	26,7			44,63
16	90 h	32,75	20,3	6,78	15,5	26,15	22,35	79,20	46,09
17	100 h	30,05	20,05	6,71	16,08	25,0	23,4	78,10	
18	110 h	35,1	20,8	6,95	19,85				

Radioaktivität der Mutterlaugen

0,001735 ml (= $^1/_{20}$ des beim Umsatz mit Kollagen ingesetzten Volumens) I-Lösung ergaben eine mittlere mpulsrate von 11649 Imp (vgl. Tab. 9).

Tabelle 9

Zählrate	I_1	I_2	II_1	II_2
egistriert	11248	11290	11326	11254
orr.	11628	11680	11706	11644
bzüglich Untergrund	11615	11657	11693	11631

Bei den Kollagenversuchen wurden 0,0347 ml dieser ösung eingesetzt, das entspricht einer Impulsrate von 0 × 11649 Ipm = 2,32975 × 10^5 Ipm oder einer Zerllsrate von 3,39 × 10^6 Zpm[5]). Laut Tab. 10 ergibt $^1/_{25}$ er auf 5 ml gebrachten Mutterlauge eines Verches im Mittel 5766,3 Imp/min oder die gesamte Iutterlauge den 25fachen Betrag von 144500 Ipm.

[5]) Zpm = Zerfälle pro Minute.

Dies sind 61,8% der Impulsrate der Reagenzlösung von dem Versuch (2,3298 × 10^5 Ipm).

Tabelle 10

Werte	1_I	1_{II}	2_I	2_{II}
gemessen	5820	5726,6	5554,6	5614,6
korr.	5927	5820	5655	5717
abzüglich Untergrund	5911	5814	5639	5701

Radioaktivität der I-Folie

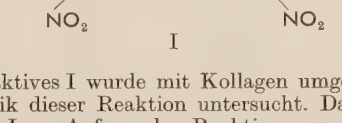
Das Totalhydrolysat einer I-Folie (120-Stunden-Versuch) wurde in Ameisensäure aufgenommen und in einem 5-ml-Meßkolben mit Wasser aufgefüllt. 0 2-ml-Proben ($^1/_{25}$) wurden auf Präparateschälchen eingedampft und die Radioaktivität zu im Mittel 2572 Ipm gemessen. Das Totalhydrolysat hat demnach 64291 Ipm, das sind 37,6% der 2,3298 × 10^5 Ipm des eingesetzten I.

Die vorliegende Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Go-

desberg, dem *Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft* (Vorhaben St. N. 44), sowie von der *Carl-Freudenberg-Stiftung*, Weinheim, in dankenswerter Weise gefördert.

Zusammenfassung

Aus 130,1 mg Anilin-hydrochlorid-(^{14}C) (statistisch im Ring markiert) wurden in fünf Stufen 151,5 mg (44% d. Th.) p,p′-Difluor-m,m′-dinitro-diphenylsulfon (I) (FF-Sulfon) dargestellt.



I

Radioaktives I wurde mit Kollagen umgesetzt und die Kinetik dieser Reaktion untersucht. Dabei zeigte sich, daß I zu Anfang der Reaktion vorwiegend bifunktionell reagiert und daß bei weiterem Verlauf der Reaktion die gebildeten Brücken zum Teil durch noch vorhandenes, freies I wieder gesprengt werden. Eine Hydrolyse der Brücken findet nicht statt, da gezeigt werden konnte, daß die Bindung des Sulfonrestes an die ε-Aminogruppen des Lysins und Hydroxylysins in bikarbonatalkalischem Medium stabil ist.

Nach einer Reaktionsdauer von 120 Stunden haben 82% der ε-Aminogruppen des Hydroxylysins und 56% der ε-Aminogruppen des Lysins mit I reagiert, dazu werden nur 37,5% des eingesetzten I verbraucht, der Rest von 61,8% I bleibt zum Teil hydrolysiert zu Dihydroxy-dinitro-diphenylsulfon in der Mutterlauge.

An Hand der Umsatzzahlen der einzelnen Aminosäuren ließ sich errechnen, daß nach einer Reaktionsdauer von 6 Stunden auf ein Ausgangsäquivalentgewicht von etwa 35000 (enthält 1 Brücke) 2,2 Mole neueingebauter Querbrücken entfallen. Da die Schrumpfungstemperatur des Kollagens nach 6 Stunden Reaktionsdauer um 10° zugenommen hat, sind für eine Erhöhung der Schrumpfungstemperatur um 10° also nur 2,2 neue Querbrücken erforderlich.

Eine von *Bear* aufgestellte Hypothese über die Häufung basischer Aminosäuren in Kollagen, die in einer früheren Arbeit durch theoretische Überlegung wahrscheinlich gemacht werden konnte, wurde auf Grund der Ergebnisse der kinetischen Untersuchung bestätigt.

Um einen wirkungsvollen Gerbeeffekt (Erhöhung der Schrumpfungstemperatur um 10°) zu erzielen, sind unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nur 3,8% des Kollagengewichtes an I bei einer Reaktionsdauer von nur 6 Stunden nötig.

Schrifttum

1) Teil der Diplom- und Doktorarbeit von *E. Nischwitz*, Univ. (Heidelberg 1957) und T. H. (Aachen 1959) vgl. Angew. Chem. **71**, 199 (1959).

2) 3. Mitteil. vgl. *H. Zahn* u. *D. Wegerle*, Kolloid-Z. **172**, 29 (1960).

3) *Zahn, H.* u. *H. Zuber*, Chem. Ber. **86**, 172 (1953).

4) *Schiemann, G.* u. *G. Balz*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1188 (1927); vgl. *A. Roe*, Org. Reactions **5**, 193 (1949).

5) *Zollinger, H.*, Chemie der Azofarbstoffe, S. 106 bis 108 (Basel und Stuttgart 1958).

6) *Deasy, C.*, J. A. L. C. A. **54**, 503 (1959).

7) *Sykes, R. L.*, Makromol. Chem. **27**, 157 (1958).

8) *Flood, D. T.*, Org. Syntheses, Coll. Vol. **2**, 295 (1943).

9) *Roe, A.*, Org. Reactions **5**, 193 (1949).

10) *Huntress, E. H.* u. *F. H. Carten*, J. Am. Chem. Soc. **62**, 511 (1940).

11) *Faires, R. A.* u. *B. H. Parks*, Radioisotopes Laboratory Techniques, S. 147 (London 1958).

From the Department of Applied Chemistry Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Shape of Dielectric Absorptions in High Polymers

By Yōichi Ishida, Osamu Amano and Motowo Takayanagi

With 3 figures

(Received February 22, 1960)

Introduction

Ferry, Williams and *Fitzgerald* (1) applied the time-temperature superposition principle to the results of the dielectric measurement of amorphous polymers and succeeded in obtaining the distribution curves of relaxation times. They, however, took up neither the dielectric relaxation phenomena of semi-crystalline polymers nor the dielectric relaxation phenomena in glassy state.

In this report, the authors summarize the results of researches made so far (2, 3, 4, 5) to discuss the applicability of the time-temperature superposition principle for the dielectric relaxation phenomena in glassy state as well as in elastic state, and calculate the distribution curves of relaxation times of semi-crystalline polymers by the method of *Fuoss* (6).

Results

The representation of the shape of the dielectric absorption. The complex dielectric constant of high polymers usually satisfies *Cole* and *Cole*'s circular arc law (7) as shown in fig. 1, and the parameter, which represents the shape of the dielectric absorption, $\bar{\beta}$ can be determined from the *Cole*'s arc (2). Larger $\bar{\beta}$ corresponds to the sharper dielectric absorption.

The temperature-dependence of $\bar{\beta}$. The temperature dependences of $\bar{\beta}$ of several kinds of polymers are shown in fig. 2. Polymers are the following; Polyvinyl chloride (PVC) (2), Polyvinylisobutylether (2), Polycaprolactam (PCL) (2), Polymonochlorotrifluoroethylene (PCF) (4), Polyethylene terephthalate (PET) (5).

The suffix of α seen in fig. 2 means that the curve corresponds to the α-absorptions and the suffix of β corresponds to the β-absorption. The polymers, the α- and β-absorptions both measured, are only PVC. and PCF.

Since the frequency range where dielectric measurements are available is limited and the α-absorption and the β-absorption join at higher temperatures, it is impossible to know accurately the temperature-dependence of $\bar{\beta}$. Fig. 2, however, suggests that the value of $\bar{\beta}$ of the α-absorption increases with increasing temperature, finally reaching an asymptotic value, while the value of $\bar{\beta}$ of the β-absorption decreases with decreasing temperature, finally reaching an asymptotic value.

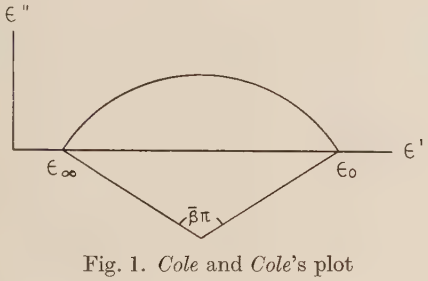


Fig. 1. *Cole* and *Cole*'s plot

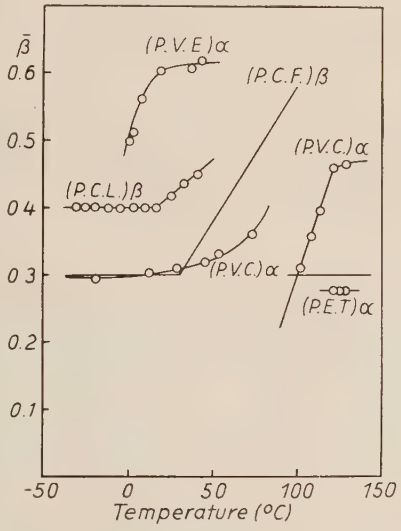


Fig. 2. The temperature-dependence of $\bar{\beta}$

Discussion

On the applicability of the time-temperature superposition principle in the dielectric phenomena. When the shape of the curves of ε' vs. log f and ε'' vs. log f rapidly changes with temperature, it is found that the data at different fixed temperature cannot be superposed, but when they change gradually with temperature there is the possibility of the wrong distribution curve of relaxation times being composed by superposition. Especially when frequency range is as small as in many cases of visco-elastic measurement, the danger increases. On the contrary, when mutual inductance bridge (6) is used, as the dielectric measurement can be done over a wide frequency range, the above mentioned fact can be checked.

For the superposition of the data at different temperatures to be possible, the shape of curves of ε' vs. log f and ε'' vs. log f should be at least independent of temperature, since the difficulty due to the change of the magnitude with temperature is eliminated by such normalization, as done by *Ferry* et al. (1). As mentioned above, $\bar{\beta}$ is the parameter relating to the shape of the curves of ε' vs. log f and ε'' vs. log f. The applicability of the time-temperature superposition principle can be, therefore, checked by investigating the temperature-dependence of β.

As shown in fig. 2, the value of $\bar{\beta}$ of the α-absorption, whichever it is amorphous or semi-crystalline, seems to become constant at higher temperatures, and such temperatures are much higher than the so-called glass transition temperature for each polymer, and hence in the case of the α-absorption, the superposition principle holds at such temperatures, as *Ferry* et al (1). pointed out. This fact holds not only in the case of amorphous polymers, but in the case of semi-crystalline polymers. In the latter, however, crystallization progresses with increasing temperature and the shape of the α-absorption becomes broader, and hence the superposition principle holds only for the semi-crystalline sample which is annealed enough.

On the other hand, the value of $\bar{\beta}$ for the β-absorption shows the tendency to be constant at the temperatures much lower than the so-called glass transition temperature as shown in fig. 2. It may, therefore, be concluded that the superposition principle, on the β-absorption, usually holds at temperatures much lower than the so-called glass transition temperature.

The distribution curves of relaxation times of semi-crystalline polymers. Since there exist various explanations for β-mechanism without any conclusion reached (2) and it is not possible to discuss fully now, the comparison on the β-absorption is not made here.

α-absorption is caused by the orientation of the dipoles attached to the main chains, and hence α-absorption is represented by the superposition of *Debye* type absorption. The distribution function of the relaxation times,

$F(s)$ was calculated by *Fuoss* (8) as the following.

$$F(s) = \frac{\sin \bar{\beta}\pi}{2\pi(\cos h\,\bar{\beta}\pi + \cos \bar{\beta}\pi)}, \qquad [1]$$

where $s = \ln(\tau/\tau_0)$, τ is relaxation time and τ_0 is the relaxation time for the loss maximum.

Since $\bar{\beta}$ depends on temperature as shown in fig. 2, the distribution curve of the relaxation depends on temperature. The authors, therefore, adopt here the method of comparing the distribution curves calculated by using the asymptotic value of $\bar{\beta}$. This means to compare distribution curves in elastic state, because in the calculation of the distribution curve is used the value of $\bar{\beta}$ at temperature much higher than the so-called glass transition temperature. As shown in fig. 2, the asymptotic value of $\bar{\beta}$ of the α-absorption is as the following. The asymptotic value of $\bar{\beta}$ for Polymonochlorotrifluoroethylene and Polyethyleneterephthalate is about 0.3. That of PVC, is about 0.5. That of Polyvinylisobutylether, is about 0.6. The distribution curves of the relaxation times calculated by these asymptotic value are shown in fig. 3.

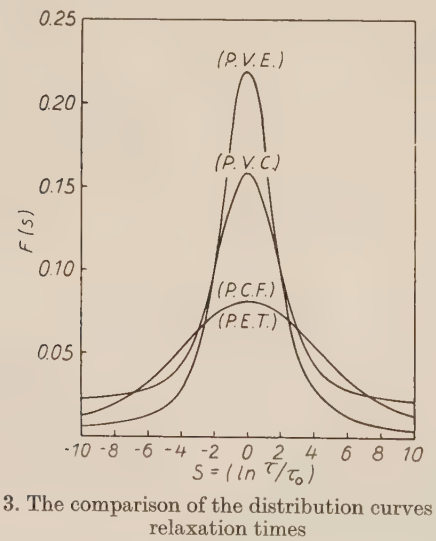


Fig. 3. The comparison of the distribution curves of the relaxation times

When the distribution curve of Polyethylenterephthalate and Polymonochlorotrifluoroethylene with better crystallizability is compared with that of PVC with bad crystallizability, the former is broader than the latter, as shown in fig. 3. In the semi-crystalline polymers, the dipoles in the amorphous parts will chiefly contribute to the dielectric absorption, because the magnitude of the dielectric absorption decreases linearly with the decrease of crystallinity (3, 4). It is, therefore, considered that the dielectric absorptions in semi-crystalline polymers will chiefly reflect the behaviors of the amorphous parts. Accordingly, the difference between the distribution curves will depend on the nature of amorphous parts, that is, the broadening of the distribution of relaxation times will depend on the increase of interaction among segments in amorphous parts by the development of crystallites.

The distribution curve of Polyvinylisobutylether is the sharpest as seen in fig. 3. This sample (2) is polymerized at low temperature and shows better crystallizability than PVC according to X-ray patterns. Its crystallizability is, however, much worse than PCT and PCF and its dipoles are attached to the main chains, as if protected from the intermolecular interaction by isobutyl groups. These circumstances may have led the distribution curve to be the sharpest.

Acknowledgement

The authors wish to express their deep thanks to Professor *T. Tanaka*, Professor *F. Irie* and Mr. *K. Yamafuji* of Kyushu University for their kind suggestion and discussion about this problem.

Summary

The applicability of the time-temperature superposition principle on the dielectric relaxation phenomena was checked on several kinds of high polymers in the elastic state as well as in glassy state. In case of the α-absorption observed in elastic state, the time-temperature superposition principle is usually applicable at temperatures much higher than the so-called glass transition temperature. On the contrary, in case of the β-absorption, observed in glassy state, the superposition principle is usually applicable at temperatures much lower than the so-called glass transition temperature. In the semi-crystalline polymers, however, the superposition principle is applicable only on the sample which is annealed enough, because the development of crystallization with increasing temperature leads to the broadening of the shape of the absorption.

The distribution curves of relaxation times in elastic state was calculated on these polymers. As a result, it was made known that the distribution curve of relaxation times of the polymer with good crystallizability is usually broader than that of the polymers with bad crystallizability.

Zusammenfassung

Die Anwendbarkeit des Prinzips der Zeit-Temperatur-Superposition auf dielektrische Relaxationsphänomene wurde an verschiedenen Hochpolymeren im elastischen wie im glasigen Zustand geprüft. Für ihre α-Absorption im elastischen Zustand ist dieses Prinzip gewöhnlich anwendbar bei Temperaturen, wesentlich

öher als der Glastransformationspunkt. Für die β-bsorption im Glaszustand ist es dagegen anwendbar ei Temperaturen, die niedriger als die Glastransforma-onstemperatur liegen. In partiell kristallinen Hoch-olymeren aber ist es nur anwendbar für ausreichend temperte Proben, weil die bei steigender Temperatur ntretende Kristallisation zu einer Verbreiterung der orm der α-Absorption führt.

Die Verteilungskurven der Relaxationszeiten im astischen Zustand wurden für diese Polymere aus-ewertet. Als Ergebnis fand sich, daß die Verteilungs-rve der Relaxationszeiten von Polymeren mit guter ristallinität gewöhnlich breiter als die von Materialien it schlechter Kristallinität ist.

References

1) *Ferry, J. D., M. L. Williams* and *E. R. Fitzgerald*, J. Phys. Chem. **59**, 403 (1955).
2) *Ishida, Y.*, Kolloid-Z. **168**, 29 (1960).
3) *Ishida, Y., Y. Takada* and *M. Takayanagi*, Kolloid-Z. **168**, 121 (1960).
4) *Nakajima, T.* and *S. Saito*, J. Polymer Sci. **31**, 423 (1958).
5) *Ishida, Y.* (to be published).
6) *Cole, R. H.* and *P. M. Gross*, Rev. Sci. Instr. **20**, 252 (1949).
7) *Cole, K. S.* and *R. H. Cole*, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
8) *Fuoss, R. M.*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2410 (1941).

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Studies on Dielectric Properties of Polyacrylonitrile

By Yōichi Ishida, Osamu Amano and Motowo Takayanagi

With 9 figures

(Received April 9, 1960)

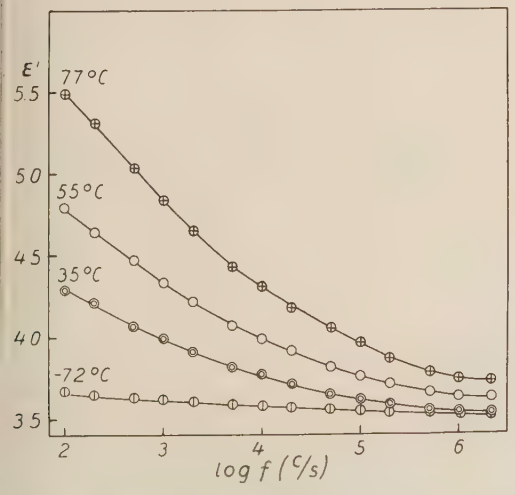
ntroduction

Mead and *Fuoss* (1) found in the dielectric udies of copolymers of acrylonitrile and thylacrylate, the fact that with increasing crylonitrile content, the loss factor maxi-num at a given frequency increases, shifting o higher temperatures, and simultaneously he static dielectric constant increases. In heir report, the dielectric properties of pure crylonitrile polymer, however, were not ompletely measured, but were discussed by xtrapolating the change of the dielectric roperties with the increase of acrylonitrile ontent. After that, *Würstlin* (2) measured he dielectric absorption of pure acrylonitrile and clarified the temperature-dependence of loss maximum frequency. The temperature-dependence of the shape and the magnitude of the dielectric absorption, however, was not made clear.

In order to know the temperature-dependence of the magnitude and the shape of the dielectric absorption, therefore, the authors measured the dielectric properties of polyacrylonitrile over a wide range.

Experimental

The samples were prepared from the powder of polyacrylonitrile, weight average molecular weight of which is 99800. The powder was dissolved into dimethylformamide and the solution was poured upon



ig. 1. Frequency dependence of ε' at various temperatures (lower temperature range)

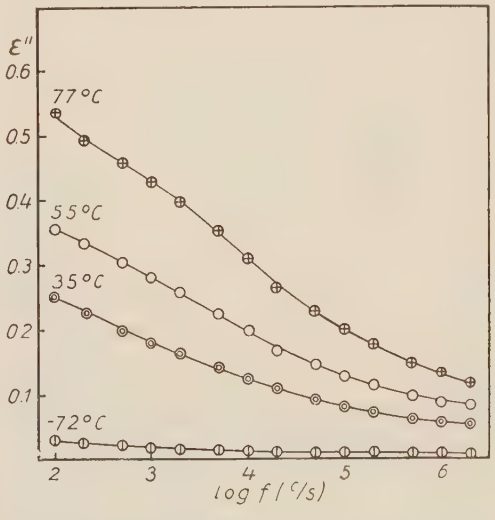


Fig. 2. Frequency dependence of ε'' at various temperatures (lower temperature range)

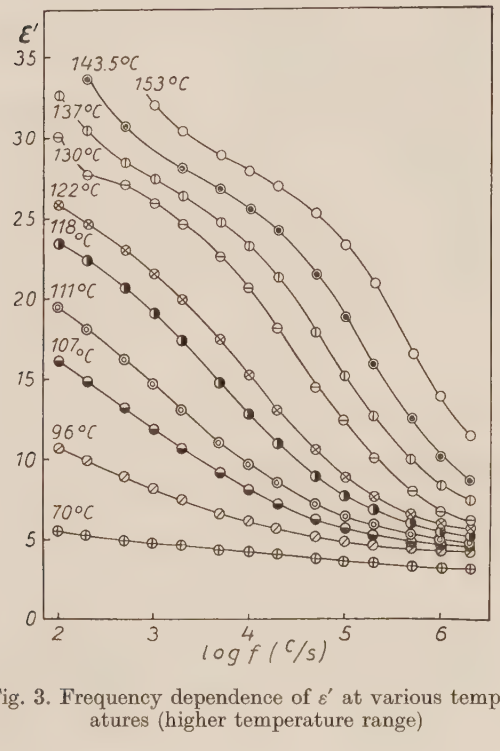


Fig. 3. Frequency dependence of ε' at various temperatures (higher temperature range)

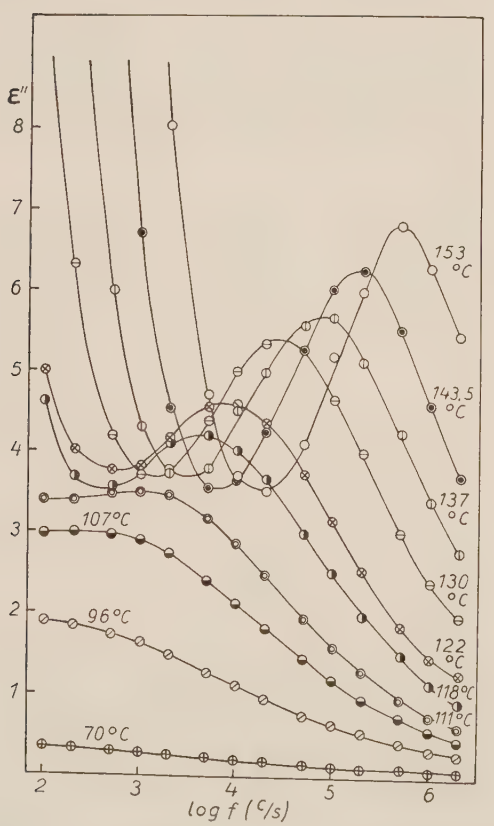


Fig. 4. Frequency dependence of ε'' at various temperatures (higher temperature range)

the glass plate floating on mercury. Thereafter, th solvent of the solution was very slowly vaporized an the films of polyacrylnitrile were prepared. The film are set in the frames and the residual of the solvent wa removed at 120° C under 10^{-3} mm Hg for a week Before the measurement, silver is spattered on th surface of films as electrodes and a guard ring. Th methods of measurement were essentially the same a those reported in the previous paper (3).

Results

The frequency dependences of ε' and ε'' at various fixed temperatures are shown in figs. 1, 2, 3 and 4. As shown in these figures the values of ε' and ε'' are smaller at lowe temperatures, and from near 90° C they rapidly become larger, where the great rise of ε'' is seen in lower frequencies.

In order to discuss quantitatively the behavior of the dielectric absorption, *Cole* and *Cole*'s circular arc law (4) is applied to the data and *Cole*'s parameters, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ at each temperature are determined For an example, the result at 143.5° C is shown in fig. 5. The temperature-dependences of the *Cole*'s parameters, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ are shown in figs. 6 and 7.

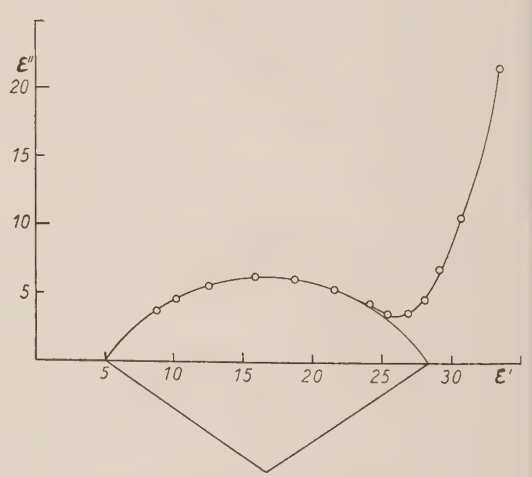


Fig. 5. *Cole-Cole*'s plot at 143.5° C

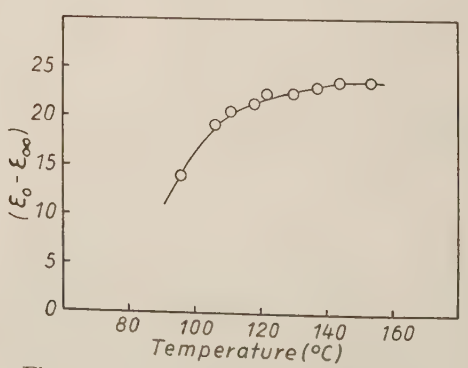


Fig. 6. Temperature-dependence of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$

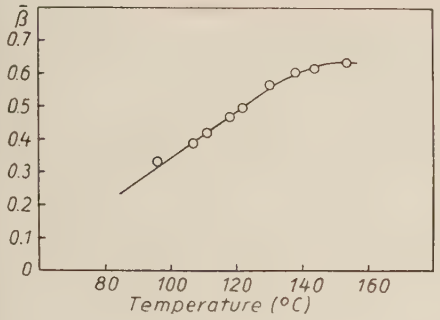


Fig. 7. Temperature-dependence of $\bar{\beta}$

The logarithms of the frequency of loss maximum f_m are plotted against the reciprocals of absolute temperature in fig. 8, where f_m is determined by using the result of *Cole*'s plot (3). The apparent activation energy is calculated from the slope of log f_m vs. $1/T$ in fig. 8, and the value obtained is 53 kcal/mole.

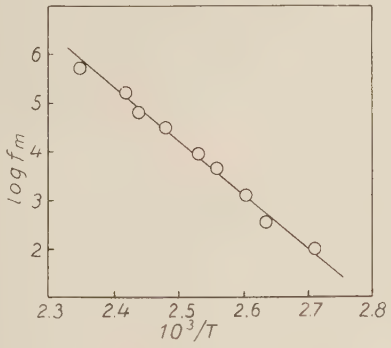


Fig. 8. Plot of log f_m against reciprocal absolute temperature

Discussion

The mechanism. In this case, unlike the case, of polyvinyl chloride, only one dielectric absorption could be observed in this measurement range, i. e., the frequencies from 100 c/s to 2 Mc/s and the temperatures from $-70°$ C to $150°$ C. Yet another absorption might be immerged into the tail of the higher frequency side of this dielectric absorption or located in the more higher frequency.

Similar phenomenon can be found in the results of visco-elastic measurement. In the case of polyvinyl chloride (5), the two elastic absorptions, i. e., high temperature absorption and low temperature absorption are clearly observed and these absorptions exist at temperatures which correspond respectively to the two dielectric absorptions (6). In the case of polyacrylonitrile, however, only one elastic absorption could be found clearly as shown in fig. 9 (7), although another elastic absorption might be found if the range of visco-elastic measurement would be developed. From the value of $1/T$ corresponding to $f = 100$ c/s in fig. 8, the temperature where ε'' reaches to maximum at a fixed frequency of 100 c/s is determined as $97°$ C. Since E'' at a fixed frequency of 100 c/s reaches to maximum near $90°$ C, it will be reasonable to make the dielectric absorption correspond to this visco-elastic absorption. On the other hand, the rapid decrease of E' near $90°$ C seen in fig. 9 suggests the start of the microbrownian motion of segments. This dielectric absorption, therefore, will be due to the dipolar orientation related to the microbrownian

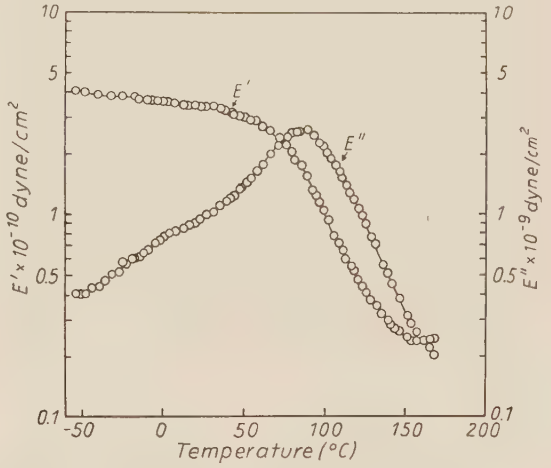


Fig. 9. Temperature dependence of mechanical properties of polyacrylonitrile at a fixed frequency of 100 c/s

motion of segments. That is, it corresponds to the α-absorption of polyvinyl chloride (6).

The temperature dependence of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$. The increase of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ with increasing temperature (see fig. 6) will be interpreted as a result of the fact that the frozen-in segments start to move gradually and the number of the dipoles contributing to the dielectric absorption increases with increasing temperature. This transition, however, is not so rapid as in the case of a small molecule (7). This may be due to the fact that the thermal motion starts gradually, because polyacrylonitrile is a large molecule. In this case, the decrease of $(\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty)$ can not be measured, since the location of loss maximum moves away from the range of measurement. The case of polyvinyl chloride is inverse, that is only the decrease of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ could be measured on account of the limitation for the range of measurement (6). The larger

value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ can be explained by the larger dipole moment of CN-group, since $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ is proportional to the square of the dipole moment (8).

The temperature-dependence of $\bar{\beta}$. The increase of $\bar{\beta}$ with increasing temperature, (see fig. 7) i. e., the sharpening of the distribution curve of relaxation times will be qualitatively explained by the unification of the relaxation times for dipolar orientation by the activated microbrownian motion of segments as well as in the case of polyvinyl chloride (6).

The apparent activation energy. Considering from the comparison with mechanical data, the authors have the view-point that this dielectric absorption will correspond to the α-absorption. In spite of its great dipole moment, the apparent activation energy is smaller than that of the α-absorption of polyvinyl chloride, as *Würstlin* (2) pointed out. The energy barrier for dipolar orientation however, is determined not only by the magnitude of dipole moment, but by many other factors. Therefore, as a result of the compensation of those factors, the activation energy for polyacrylonitrile might be smaller.

Acknowledgements

The authors wish to thank Professor *F. Irie*, Professor *T. Tanaka* and Mr. *K. Yamafuji* of Kyushu University for their numerous advices and Mr. *T. Nakamura*, Mr. *M. Yoshino*, Mr. *T. Aramaki* and Mr. *M. Yamamoto* for their kind help in the course of the experimental work. Their hearty thanks are also due to Dr. *M. Watanabe* and Dr. *S. Yuguchi* of Tokyo Rayon Co. Ltd. for providing sample.

Summary

The dielectric properties of polyacrylonitrile were measured over frequencies from 100 c/s to 2 Mc/s and temperatures from — 70° C to 150° C, where only one dielectric absorption could be identified. In comparison with the result of visco-elastic measurement of polyacrylonitrile, it is concluded that the dielectric absorption will be attributed to the dipolar orientation related to the microbrownian motion of segment. *Cole* and *Cole*'s circular arc law was satisfactorily applied to the data, and *Cole*'s parameter, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ were determined at each temperature. $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ increase with the rise of temperature and reach to asymptotic values.

Zusammenfassung

Das dielektrische Verhalten von Polyacrylnitril wird über den Frequenzbereich von 100 Hz bis 2 MHz und für Temperaturen von — 70° bis + 150° C untersucht. Dabei konnte nur eine dielektrische Absorption festgestellt werden. Im Vergleich mit Ergebnissen viskoelastischer Messungen ist zu schließen, daß die dielektrische Absorption einer polaren Orientierung auf mikro-*Brown*scher Bewegung der Segmente beruht. Die *Cole*sche Darstellung läßt sich befriedigend auf die Messungen anwenden und die Parameter $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ und $\bar{\beta}$ für jede Temperatur lassen sich bestimmen. Beide Parameter steigen mit der Temperatur und erreichen asymptotische Werte.

References

1) *Mead, D. J.* and *R. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2067 (1943).
2) *Thurn, H.* and *F. Würstlin*, Kolloid-Z. **145**, 134 (1956).
3) *Ishida, Y., M. Yoshido, M. Takayanagi* and *F. Irie*, J. Appl. Polymer Sci. **1**, 227 (1959).
4) *Cole, K. S.* and *R. H. Cole*, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
5) *Schmieder, K.* and *K. Wolf*, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).
6) *Ishida, Y.*, Kolloid-Z. **168**, 29 (1960).
7) *Yoshino, M., T. Nakamura* and *M. Takayanagi* (to be published).
8) *Fröhlich, H.*, Theory of Dielectrics (Oxford 1949).

Aus dem Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen

Mechanische Eigenschaften von Polystyrol und ihre molekular-physikalische Deutung

Von G. Adam

Mit 5 Abbildungen, 1 Schema und 1 Tabelle

(Eingegangen am 20. Mai 1960)

1. Einleitung

Die viskoelastischen Eigenschaften von amorphen Hochpolymeren sind in den letzten Jahren häufig untersucht worden. Nur in den wenigsten Fällen war jedoch eine befriedigende molekulare Deutung der Messungen möglich. Der Grund dafür ist teilweise darin zu sehen, daß die herkömmlichen Verfahren zur Aufklärung der molekularen Struktur gerade bei amorphen Stoffen nur begrenzte Ergebnisse liefern. Zudem beschränken sich die meisten Arbeiten auf die Interpretation

*) Die vorliegende Arbeit ist Teil einer am Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen unter Anleitung von Prof. Dr. *E. Jenckel* † angefertigten Diplomarbeit.

ler Ergebnisse nur eines speziellen Meß-erfahrens und entbehren so der zusätzlichen nformation, die eine Kombination der Er-;ebnisse verschiedener Untersuchungsverfah-en gewährt.

In der vorliegenden Arbeit werden Mes-ungen des Schubmoduls von vernetztem ınd weichgemachtem Polystyrol angegeben ınd versucht, unter Heranziehung von Er-;ebnissen verschiedener physikalischer Unter-uchungen zu definitiven Vorstellungen über lie zwischenmolekulare Anordnung der Ket-enmoleküle im Polystyrol zu gelangen. Die vorgeschlagene zwischenmolekulare Struktur ;estattet eine zwanglose, qualitative Deu-ung der mechanisch-thermischen Eigen-chaften, insbesondere der Vorgänge, die den Einfrierbereich kennzeichnen. Auch eine quantitative molekulare Beschreibung er-cheint möglich und wird zur Zeit bearbeitet.

2. Messungen des Schubmoduls von vernetztem und gequollenem Polystyrol

2.1 *Experimentelles*

Die Untersuchungen wurden an Polystyrol durch-eführt, das gemeinsam mit vernetzender Substanz olymerisiert war. Die weichzumachenden Proben nthielten ein Gewichtsprozent Triacrylformal als Vernetzer. In die streifenförmigen Proben wurden ver-chiedene Konzentrationen an niedrigmolekularem Lösungsmittel durch Quellen eingebracht. Die ver-wendeten Lösungsmittel waren o-Phthalsäureester: Di-thyl-, Dibutyl- und Dioctylphthalat. Einige interessie-ende physikalische Daten sind in Tab. 1 (3) angegeben:

Tabelle 1

	Mol.Gew.	Dichte bei Raumtemp.	Dipol-moment
Diäthylphthalat	222	1,118 g/cm³	2,7 D
Dibutylphthalat	278	1,046 g/cm³	—
Dioctylphthalat	390	0,986 g/cm³	—

Die Proben zur Untersuchung des Einflusses ver-chiedenen Vernetzungsgrades waren mit *p*-Divinyl-enzol vernetzt. Der Schubmodul[1]) wurde mit Hilfe reier Torsionsschwingungen bestimmt. Das verwendete Torsionspendel ist in der Arbeit von *Illers* und *Jenckel* 1) beschrieben worden.

In den Meßfehler geht die Ungenauigkeit in der Be-timmung der Frequenz und der Probendimensionen ein. Weitere Fehlerquellen können durch die Einspannung ınd die thermische Vorbehandlung der Proben ent-tehen. Da die Fehler der zweiten Gruppe rechnerisch nicht zu erfassen sind, wurde auf eine Fehlerrechnung verzichtet. Die Meßgenauigkeit läßt sich jedoch aus der Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Meßkurven ıbschätzen. Sie unterscheidet sich mit dem Temperatur-ereich der Messungen. Unterhalb des Einfrierbereiches dürfte der Fehler bis etwa 5% des jeweiligen Meßwertes betragen. Oberhalb des Einfrierbereiches ist mit einem relativen Fehler bis 10% zu rechnen. Die Temperatur wurde auf $\pm$ 0,5° C genau bestimmt.

2.2 *Meßergebnisse*[2])

Abb. 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors und des Schubmoduls bei der Frequenz 1 Hz für Polystyrol, das mit 1% Triacrylformal vernetzt war.

In den Abb. 2, 3 und 4 sind die Messungen des Schubmoduls in Abhängigkeit von der Temperatur für die weichgemachten Proben aufgetragen. Der Parameter der Kurvenschar einer jeden Abbildung ist die Konzentration des jeweiligen Lösungsmittels in Gewichtsprozent. Die Meßfrequenz war 1 Hz. Die Messungen des Verlustfaktors für die gleichen Proben wurden bereits veröffentlicht (2). Abb. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls für verschieden stark vernetztes Polystyrol. Die Meßfrequenz war ca. 0,5 Hz.

3. Molekularphysikalische Deutung der mechanisch-thermischen Eigenschaften

3.1 *Dispersionswechselwirkung und zwischenmolekulare Anordnung der Kettenmoleküle*

Die zwischenmolekulare Struktur des glasigen Polystyrols ist nach den bisherigen Arbeiten noch nicht sicher geklärt. Die Röntgenstreuungsmessungen zeigen das typische Bild einer Flüssigkeit. Nach *Krimm* und *Tobolsky* (4) findet man im Kleinwinkelbereich zwei diffuse Ringe, die mittleren *Bragg*schen Abständen von 4,7 Å und 9,8 Å entsprechen. *Katz* (5) gibt anstelle dieser Werte 4,85 Å und 10 Å an. *Katz* wie auch *Krimm* und *Tobolsky* ordnen den 10-Å-Ring Abständen zweier Hauptketten zu. Monomeres Styrol zeigt nach *Katz* (5) ebenfalls den *Bragg*-Abstand von 4,7 Å. Der 10-Å-Ring fehlt hier. Der gleiche Abstand von 4,7 Å findet sich nach Röntgenstreuungsmessungen von *Stewart* (6) und *Katzoff* (7) auch im flüssigen Benzol. Die genannten Autoren, wie auch *Pierce* (8) nach Fourieranalyse des Streubildes, nehmen an, daß der 4,7-Å-Abstand durch die parallele Lagerung der Benzolebenen zustande kommt. Danach schließen *Krimm* und *Tobolsky* (4), daß sich im 4,7-Å-Abstand intramolekulare Abstände von parallelen Phenylgruppen abbilden. Im Streubild müßten sich dann Abstände von Phenylgruppen abbilden, die je zwei monomere Einheiten auseinanderliegen. Diese Abstände betragen 5,08 Å. Neben der schlechten numerischen Übereinstimmung sprechen auch Messungen der diamagnetischen Anisotropie an gedehntem Polystyrol von *Weir* und *Selwood* (9) gegen die Deutung von *Krimm* und *Tobolsky*. Bei gedehntem Polystyrol be-

[1]) Es handelt sich um den Realteil des komplexen Schubmoduls.

[2]) Die Frequenzmessungen unterhalb des Einfrierbereiches wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. *K.-H. Illers* zur Verfügung gestellt.

stimmt die Orientierung der Phenylgruppen die magnetische Anisotropie. In der genannten Arbeit wird festgestellt, daß selbst bei einer Dehnung von 980% die diamagnetische Anisotropie sehr gering ist. Sogar bei weitgehendster Ausrichtung der Ketten weisen also die Normalen zu den Phenylebenen fast keine Orientierung parallel zur Streckrichtung auf. Dieser Befund zeigt an, daß erst recht im ungedehnten, amorphen Material alle Einstellwinkel der Phenylgruppen um ihre $C_{arom} - C_{aliph}$-Bindung gleich wahrscheinlich sind. Damit entfällt die Annahme, die Phenylgruppen innerhalb eines Polystyrolmoleküls seien parallel zueinander angeordnet. Auch nach den Messungen und Rechnungen von *Odajima* und Mitarb. (10) über das zweite Moment der Liniengestalt für die protonenmagnetische Resonanz muß man eine weit stärkere Verdrehung und Verschlingung der Kette annehmen, als es dem Modell einer über zwei bis drei Grundmoleküle ebenen Zick-Zack-Kette entspricht. Es ist nach diesen Messungen somit als sehr unwahrscheinlich anzusehen, daß jede Phenylgruppe der übernächsten parallel gelagert ist.

Zu einer naheliegenden Deutung des 4,7-Å-Abstandes führt die Erörterung der zwischenmolekularen Wechselwirkung. Für das Dipolmoment des Styrols werden Werte zwischen 0,13 und 0,37 D angegeben (11, 12)[3]. Infolge des fast unpolaren Charakters werden daher allein Dispersions- oder *London*-Kräfte wirksam sein. Sie beruhen auf der Wechselwirkung der schnellen, inneren Elektronenbewegung von im Zeitmittel dipollosen Molekülen. Die Anziehungsenergie ist dabei proportional dem Quadrat der Polarisierbarkeit.

Der Vergleich der Polarisierbarkeitsellipsoide für Benzol und Toluol zeigt, daß die Polarisierbarkeit des Toluols im wesentlichen durch die Phenylgruppe bestimmt wird. Nach *Stuart* und *Volkmann* (13) sind die Hauptpolarisierbarkeiten dieser Verbindungen:

	$\alpha_a \cdot 10^{24}$ cm^3	$\alpha_b \cdot 10^{24}$ cm^3	$\alpha_c \cdot 10^{24}$ cm^3
Benzol	12,31	12,31	6,35
Toluol	13,66	15,64	7,48

Man kann daher annehmen, daß auch im Polystyrol der Benzolkern den überwiegenden Anteil der Polarisierbarkeit bedingt. Überdies halten die voluminösen Phenylgruppen die Hauptketten so weit entfernt voneinander, daß deren Dispersionswechselwirkung kaum zum Tragen kommt. Die Dispersionswechselwirkung zwischen Polystyrolmolekülen wird somit fast gänzlich auf diejenige zwischen Phenylgruppen zurückzuführen sein.

Nach Messungen der elektrischen Doppelbrechung von Benzol in verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln (14) muß man annehmen, daß sich die Benzolmoleküle mit ihren Ebenen parallel zueinander anordnen. Auch theoretische Abschätzungen von *de Boer* (15) lassen die Parallellagerung der Benzolebenen stark bevorzugt erscheinen. *De Boer* berechnet für die Parallelstellung der Ebenen eine dreifach höhere Anziehungsenergie als bei Lagerung in einer Ebene. Man kann diese Ergebnisse sinngemäß auf die Kohäsion in Polystyrol übertragen. Auch hier werden sich die Phenylgruppen verschiedener Moleküle bevorzugt parallel zueinander anordnen und damit den tiefsten ihnen möglichen Energiezustand einnehmen. Daß diese Parallelstellung in der Regel möglich ist, folgt aus der weitgehend freien Einstellmöglichkeit der Phenylgruppen um die $C_{ar} - C_{al}$ Einfachbindung. Der Gleichgewichtsabstand zwischen zwei parallelen Phenylgruppen wird wie im Benzol und im Styrol 4,7 Å betragen. Der 4,7-Å-Ring der Röntgenstreuungsmessungen ist also hiernach im wesentlichen das Abbild zwischenmolekularer Phenylabstände. Man wird erwarten, daß auch eine intramolekulare Wechselwirkung der Phenylgruppen auftritt. Hierbei ist infolge der Geometrie der Hauptkette eine Parallelstellung benachbarter Phenylgruppen im optimalen 4,7-Å-Abstand sterisch nicht möglich, so daß die zwischenmolekulare Phenylwechselwirkung energetisch bevorzugt erscheint. Der Verlauf der Hauptketten ist durch die Anordnung der Phenylgruppen infolge ihrer freien Einstellmöglichkeit um die $C_{ar} - C_{al}$-Einfachbindung kaum eingeschränkt. Nur der häufig wiederkehrende Abstand zwischen zwei C-Atomen der Hauptkette, die zwei miteinander wechselwirkende Phenylgruppen tragen, wird hervortreten. Er wird wesentlich zum 10-Å-Ring der Röntgenstreuungsmessungen beitragen.

Die *Bragg*-Abstände von 4,7 Å und 10 Å ändern sich nur wenig mit der Temperatur (4). Die Messungen von *Krimm* und *Tobolsky* (4) zeigen jedoch eine deutliche Verschiebung des Verhältnisses der maximalen Intensitäten mit der Temperatur. Die Intensität des

[3]) Partialdipol des Phenylringes in Polystyrol 0,2 D, s. *Broens, O.* u. *F. H. Müller*, Kolloid-Z. 141, 20 (1955).

,7-Å-Ringes nimmt bei Temperaturerhöung gegenüber der des 10-Å-Ringes ab. as deutet eine allmähliche Abnahme des nteils der zueinander parallel angeordneten henylgruppen an.

In Poly(-o-methylstyrol) und Poly(-o-chloryrol) ist die freie Einstellmöglichkeit durch ie Substituenden sterisch eingeschränkt. lan wird daher vermuten, daß die optimale arallelstellung der Phenylgruppen in diesen ubstanzen nicht vorherrschend sein wird. atsächlich zeigen die Röntgenstreuungsessungen von *Siegel* und *Swanson* (16) an oly-o-methylstyrolen, daß hier anstelle des nterferenzmaximums bei ca. 4,7 Å eine reite verwischte Flanke auftritt. Das Maxium der Intensität, das einem mittleren *ragg*-Abstand von ca. 10 Å entspricht, wird urch die Orthosubstitution kaum beeinflußt. n meta- oder para-Stellung methylsubstiierte Polystyrole haben im wesentlichen as Streubild des Polystyrols.

.2 *Die Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften*

21 Die Moduldispersion

In Abb. 1 ist die Temperaturabhängigkeit es Schubmoduls und des Verlustfaktors für olystyrol wiedergegeben. In dieser Darellung tritt zunächst der starke Abfall des chubmoduls von ca. 10^{10} dyn/cm² auf ca. · 10^6 dyn/cm² hervor. Er liegt im Bereiche er volumetrisch gemessenen Einfriertempeatur des Polystyrols. Im gleichen Tempeaturbereich tritt ein Maximum des Verlustktors auf. Nach *Jenckel* (17) entspricht die emperaturlage des Maximums der inneren ämpfung um so mehr der der Einfriermperatur, je vergleichbarer die betreffenen Versuchszeiten werden. Die Nebenispersionsgebiete bei − 120° C und 30° C, ie sich besonders deutlich in der Darstellung es Verlustfaktors in Abb. 1 erkennen lassen, ollen wir an dieser Stelle nicht berücksichgen.

Dann ist nach den Ausführungen des Abchnittes 3.1 der Temperaturverlauf der elaischen Eigenschaften leicht wie folgt zu erstehen. Sieht man von den Umlagerungen leiner Molekülteile ab, so führen die Kettenile im eingefrorenen Bereich nur Schwinungsbewegungen aus. Die in den Schwinungsfreiheitsgraden gespeicherte Energie ist on der Temperatur abhängig. Unterhalb er Einfriertemperatur werden fast alle henylgruppen den ihnen zugänglichen Zuand minimaler Energie eingenommen haben, d. h. in zwischenmolekularer Wechselwirkung mit einem parallel angeordneten Partner stehen. Sie lassen keine Bewegungsmöglichkeiten von größeren Kettenteilen (Segmenten) zu. Die Dispersionswechselwirkung zwischen zwei parallelen Phenylgruppen repräsentiert nach *de Boer* (15) und *Myers* (18) eine Kraftkonstante der zwischenmolekularen Bindung von ca. 4 · 10^3 dyn/cm. Demgegenüber ist die Kraftkonstante einer C – C-Einfachbindung etwa von der Größenordnung 5 · 10^5 dyn/cm (19), die der C – C – C-Valenzwinkeldeformation 5 · 10^4 dyn/cm (20). Die zwischenmolekularen Bindungen werden also bei Beanspruchung zuerst nachgeben, während sich die Hauptvalenzen praktisch starr verhalten. Im Bereich kleiner Deformationen, in dem wir ja gemessen haben, weit unterhalb der Einfriertemperatur bestimmen daher die zwischenmolekularen Kräfte wesentlich die Größe des Schubmoduls.

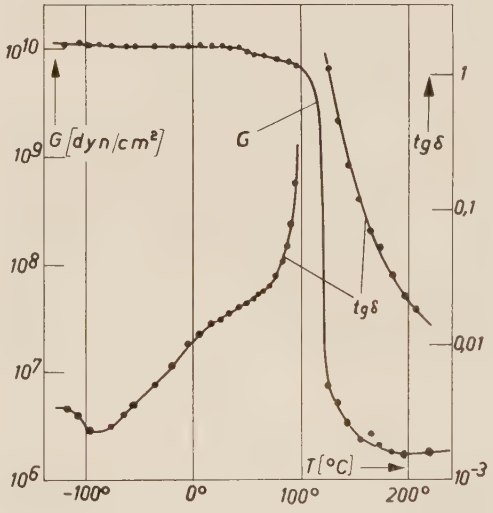


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls und des mechanischen Verlustfaktors von mit 1% Triacrylformal vernetztem Polystyrol bei 1 Hz

Bei Temperaturerhöhung wird die Schwingungsenergie der Phenylgruppen in den zwischenmolekularen Potentialmulden größer. Das bewirkt eine geringe Zunahme der zwischenmolekularen Abstände, die makroskopisch in der Dichteabnahme bei diesen Temperaturen sichtbar wird. Die Abstandsvergrößerungen haben eine leichte Abnahme der zwischenmolekularen Kohäsion, d. h. des Schubmoduls, zur Folge. Sie erstreckt sich auf Abb. 1 von − 120° C bis ca. 50° C. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird schließlich die Energie der Schwingungen der Phenylgruppen mit ihrer gegenseitigen Dis-

persionsbindungsenergie vergleichbar. Erst bei diesen Temperaturen können die Phenylgruppen ihre zwischenmolekularen Potentialberge überspringen. Dann können die bei jeder Temperatur vorhandenen statistischen Schwankungserscheinungen zu kooperativen Umlagerungen von größeren Kettenteilen führen.

Wird die zur Umlagerung eines Molekülkomplexes notwendige Zeit vergleichbar mit der Schwingungsdauer bei der dynamischen Beanspruchung, so wird die hervorgerufene Spannung während des Deformationszyklus teilweise abgebaut. Dem entspricht eine Erniedrigung des Schubmoduls.

Schließlich wird bei weiterer Temperaturerhöhung die Platzwechseldauer klein gegen die Schwingungszeit. Die zwischenmolekulare Wechselwirkung wird unerheblich für die Größe des Schubmoduls. Er wird nun durch die Entropieelastizität der Polymerketten bestimmt. Die Substanz befindet sich im kautschukelastischen Zustand.

3.22 Das Hauptdämpfungsmaximum

Parallel zur Moduldispersion durchläuft die innere Dämpfung ein Maximum (s. Abb. 1).

Für dieses sogenannte α-Maximum sind Platzwechsel von größeren Teilen der Hauptketten verantwortlich. Die Größe der sich kooperativ umlagernden Molekülkomplexe wird dabei von der mittleren Zahl der zwischenmolekular gebundenen Seitengruppe bestimmt, welche notwendig temperaturabhängig ist.

3.23 Die Einfriertemperatur

Die Temperaturlage des Einfrierbereiches von Polystyrol wird nach den vorstehenden Ausführungen durch folgende Faktoren bestimmt:

a) die zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie,

b) die thermische Schwingungsenergie der die zwischenmolekulare Bindung vermittelnden Gruppen,

c) die Größe der kooperativen Bereiche.

Der Einfluß der H-Atome der Hauptkette (Hinderung der inneren Rotation der Ketten) auf ihre Festlegung bei der glasigen Erstarrung wurde dabei für Polystyrol gegenüber dem Einfluß der Dispersionswechselwirkung der Phenylgruppen vernachlässigt.

Eine Erhöhung der zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergie wird den Einfrierbereich zu höheren Temperaturen verschieben. Durch die Substitution eines Cl-Atoms in p-Stellung an der Phenylgruppe des Polystyrols wird infolge des zusätzlichen Wirk samwerdens der Dipolwechselwirkung di zwischenmolekulare Wechselwirkung ver stärkt. Tatsächlich fand *Barb* (21) den Er weichungspunkt[4]) von Poly(-p-chlorstyro bei ca. 128° C gegenüber ca. 105° C für Poly styrol.

In gleicher Weise ist die Erhöhung de Erweichungspunktes von Poly(-3,4-dichlor styrol) auf 138° C zu erklären.

Die thermische Schwingungsenergie de die zwischenmolekulare Bindung vermitteln den Gruppen ist im wesentlichen proportiona der Zahl ihrer Schwingungsfreiheitsgrade[5]). Durch Anbringen etwa einer vielgliedrige Alkylgruppe an der Phenylgruppe des Poly styrols wird man die Zahl der Freiheitsgrad und damit die thermische Energie der bin denden Gruppe stark erhöhen. Bei gleich bleibender zwischenmolekularer Wechsel wirkungsenergie wird dann die thermisch Energie der Phenylgruppen schon bei tiefe ren Temperaturen (im Vergleich zu nicht substituiertem Polystyrol) mit der Energi der zwischenmolekularen Bindung vergleich bar. Hat sich auch die Größe der koopera tiven Bereiche durch die Substitution nich geändert, dann sind also Platzwechsel größe rer Kettenteile schon bei tieferen Tempera turen möglich. Die Temperaturlage des Ein frierbereiches wird damit niedriger. *Barb* (21 referiert Messungen, die tatsächlich diese Effekt zeigen. So liegt der Erweichungspunkt von Poly(-äthylstyrol) (Äthylgruppe über wiegend in p-Stellung) bei 88° C, wogegen Polystyrol bei 105° C erweicht (21). In glei cher Weise ist der Erweichungspunkt von Poly(-p-methoxystyrol) auf $\ll 90°$ C erniedrigt (21).

Nach Abschnitt 3.1 ist in Poly(-o-methylstyrol) und Poly(-o-chlorstyrol) die Rotation der Phenylgruppe um die $C_{ar} - C_{al}$-Bindung sterisch eingeschränkt. Damit entfällt der Freiheitsgrad der Rotationsschwingungen der Phenylgruppen in ihren zwischenmolekularen Potentialmulden teilweise aus. Das sollte in Richtung einer Erhöhung der Einfriertemperatur wirken. Nach den Messungen

[4]) Der Erweichungspunkt wurde von *Barb* nach einem konventionellen Prüfverfahren bestimmt. Er korrespondiert der Einfriertemperatur.

[5]) Sind die Platzwechsel der Seitengruppe bei der betrachteten Temperatur schon frei, so spielen die Freiheitsgrade der nunmehr etwa vorliegenden gehinderten, inneren Rotation eine den Schwingungsfreiheitsgraden ähnliche Rolle. Ihr Beitrag zur thermischen Energie wird daher im folgenden nicht mehr besonders gekennzeichnet. Er ist in den betreffenden Fällen stillschweigend einbezogen.

von *Barb* (21) liegen in der Tat die Erweichungspunkte der Polystyrole mit voluminösen Orthosubstituenten um 20 bis 30° C höher als bei Polystyrol. Diese Erhöhung der Einfriertemperatur wird allerdings teilweise auch auf die zusätzliche Hinderung der inneren Rotation der Hauptkette und eine Vergrößerung der kooperativen Bereiche zurückzuführen sein.

Besonders deutlich wird die Bedeutung der Größe der kooperativen Bereiche für die Temperaturlage des Einfrierbereiches bei Substitution von Methylgruppen an der Hauptkette. Nach *Barb* (21) ist der Erweichungspunkt von Poly(-α-methylstyrol) 192° C. Bei diesen Substanzen kann man im übrigen die Hinderung der Hauptkettenrotation durch intramolekulare Kräfte keinesfalls mehr gegenüber der durch die zwischenmolekularen Kräfte bewirkten vernachlässigen.

Die Erweiterung der Vorstellungen über den Einfriervorgang in Polystyrol auf andere amorphe Polymere ist naheliegend. Die Einfriertemperatur sollte allgemein wesentlich beeinflußt sein von der Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung und von der Zahl der Freiheitsgrade der die *van der Waals*-Kohäsion vermittelnden Gruppen. Als Beispiel sei hier nur das Poly(-methylmethacrylat) gestreift. Hier beruht die zwischenmolekulare Wechselwirkung im wesentlichen auf der Dipolanziehung der Carboxylgruppe. Die Erhöhung der Zahl ihrer Freiheitsgrade in den Poly-n-alkylmethacrylaten erniedrigt nach *Wiley* und *Brauer* (22) sowie *Rogers* und *Mandelkern* (23) die Einfriertemperatur. Nach den Messungen der letzteren Autoren ist insbesondere die Einfriertemperatur um so niedriger, je größer die Zahl der C-Atome der Seitengruppe ist.

Auch auf weitere glasig erstarrende Vinylpolymere und weitere Einzelheiten der Einfrierphänomene lassen sich die oben entwickelten molekularen Vorstellungen sinngemäß erweitern.

Die Temperaturlage des Einfrierbereiches ist nach den vorstehenden Ausführungen wesentlich bestimmt durch die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung und die Zahl der Freiheitsgrade. Verstärkt man nun auf irgendeine Weise die zwischenmolekulare Wechselwirkung, so kann man trotzdem die Einfriertemperatur erniedrigen, wenn man nur die Zahl der Freiheitsgrade der wechselwirkenden Gruppen hinreichend vermehrt. Man vergleiche hierzu Abschnitt 3.32.

3.3 Einfluß von Lösungsmittel auf die mechanisch-thermischen Eigenschaften von Polystyrol

3.31 Der Schubmodul „weichgemachter" Proben bei tiefen Temperaturen

Die Abb. 2 zeigt den Einfluß verschiedener Konzentrationen von Diäthylphthalat auf den Schubmodul von Polystyrol (mit 1% Triacrylformal vernetzt). Man entnimmt hier, daß für 5% Diäthylphthalat der Modul bei – 120° C das 2,3fache des Moduls von reinem Polystyrol ausmacht. Auch die Kurven für 10 und 20% Diäthylphthalat überschreiten bei sehr tiefen Temperaturen deutlich die Modulkurve für Polystyrol. Eine

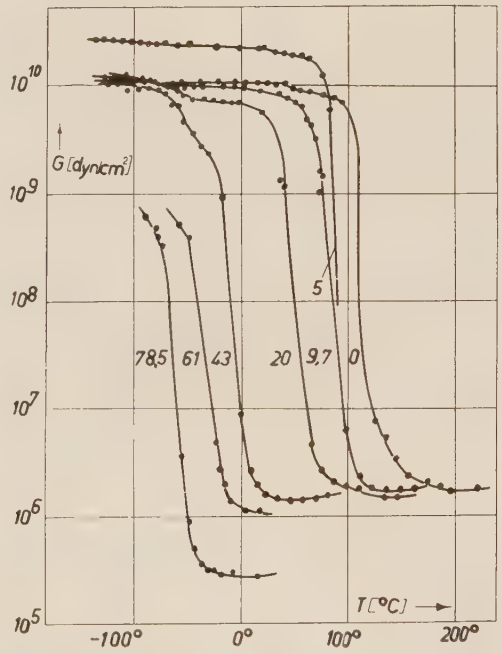
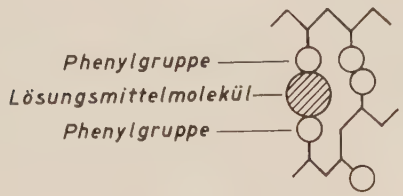


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls bei 1 Hz im System Polystyrol–Diäthylphthalat. Parameter: Lösungsmittelkonzentration in Gewichtsprozent

geringe Menge dieses polaren Lösungsmittels erhöht also die Festigkeit auf mehr als das Doppelte. Durch weiteres Einbringen von Lösungsmittel wird die Festigkeit wieder geringer, obwohl sie bei mittleren Konzentrationen immer noch höher liegt als bei einer Probe ohne Lösungsmittel.

Molekular ist diese Erscheinung wie folgt zu verstehen: Diäthylphthalat hat ein hohes Dipolmoment von 2,7 D. Durch Einbringen der Lösungsmitteldipole wird sich die zwischenmolekulare Wechselwirkung sicherlich teilweise ändern. Es ist zu erwarten, daß die Dipole vor allem mit den leicht polarisierbaren Phenylgruppen in Induktionswechsel-

wirkung treten werden. Aus energetischen Gründen wird ein Lösungsmittelmolekül mit so vielen Phenylgruppen wechselwirken, als es sterisch möglich ist. Bei geringen Konzentrationen an Lösungsmittel hat man sich wohl Assoziationskomplexe folgender vereinfachter Anordnung vorzustellen:



Es ist anzunehmen, daß der Dipol im Diäthylphthalatmolekül den Bereich des aromatischen Ringes und die COO-Gruppen umfaßt, also relativ frei zugänglich ist. Bei der zwischenmolekularen Anziehung in einem derartigen Assoziationskomplex wirkt zusätzlich zu den Dispersionskräften die Induktionsanziehung. Sie wird wahrscheinlich infolge der starken Polarisierbarkeit der Phenylgruppen und des großen Dipolmomentes von Diäthylphthalat gegenüber der Dispersionsanziehung weit überwiegen. Die durch den Induktionseffekt verstärkte zwischenmolekulare Kohäsion führt naturgemäß zu einer Erhöhung des Schubmoduls. Diese steht nicht im Gegensatz zur Erniedrigung der Einfriertemperatur mit Lösungsmittelzusatz, wie in Abschnitt 3,32 ausgeführt wird. Eine Eigenassoziation der Lösungsmittelmoleküle ist bei der geringen Konzentration von 5 Gew.-% Diäthylphthalat sehr unwahrscheinlich.

Bei der Erniedrigung des Schubmoduls der Proben mit 9,7 und 20% Diäthylphthalat gegenüber der 5%igen Probe wirken wohl verschiedene Ursachen mit. Zunächst sieht man aus Abb. 2, daß sich bei diesen beiden Kurven zu tieferen Temperaturen hin ein erneuter Anstieg im Modul andeutet. Wie man noch deutlicher aus den zugehörigen Dämpfungsmessungen [vgl. *Illers*, *Jenckel* und *Adam* (2)] sieht, tritt bei diesen Temperaturen ein sekundärer oder tertiärer Platzwechselmechanismus auf. Der Schubmodul hat für die tiefsten gemessenen Temperaturen der Proben mit 9,7 und 20% Diäthylphthalat noch nicht seine höhere Stufe erreicht. Überdies wird bei höherer Lösungsmittelkonzentrationen mehr und mehr die zwischenmolekulare Wechselwirkung der Polymerketten gestört. Bei steigenden Konzentrationen wird die oben skizzierte Form der Nahordnungskomplexe mehr und mehr gegenüber Strukturen zurücktreten, in denen die Phenylgruppen mit je einem Lösungsmittelmolekül besetzt sind.

Alle diese Effekte wirken dahin, daß die Kurven für die Proben mit höherem Lösungsmittelgehalt diejenige der Probe mit 5% Diäthylphthalat zu tiefen Temperaturen hin nicht überschreiten.

Die Abb. 3 und 4 zeigen den Schubmodul für Proben, die mit verschiedenen Konzentrationen an Dibutylphthalat und Dioctylphthalat weichgemacht wurden. Hier wird der Modul des reinen Polystyrols im glasigen Bereich in keinem Falle überschritten. Aus sterischen Gründen werden hier die Alkylgruppen der Lösungsmittelmoleküle eine Wechselwirkung zwischen einem Lösungsmitteldipol und zwei (oder mehr) Phenylgruppen verschiedener Polymermoleküle weit stärker als bei Diäthylphthalat hindern.

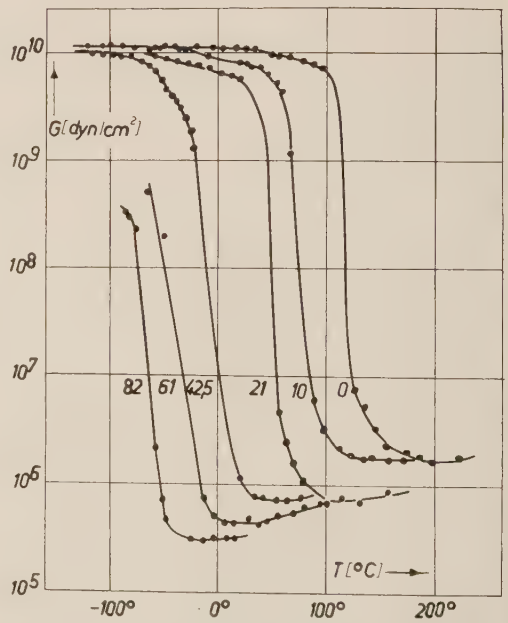
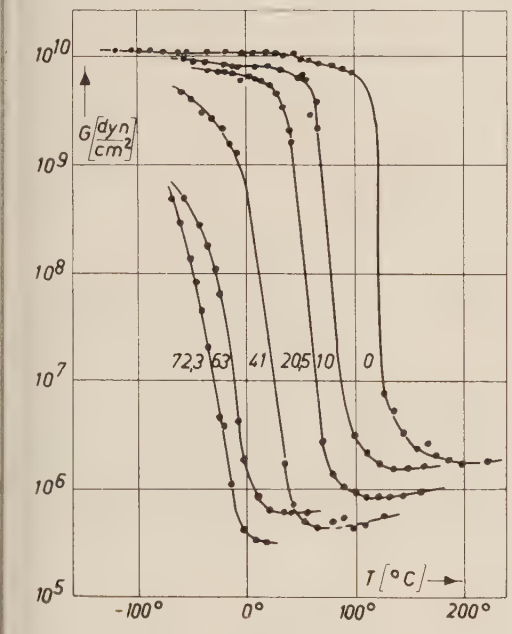


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls bei 1 Hz im System Polystyrol–Dibutylphthalat. Parameter: Lösungsmittelkonzentration in Gewichtsprozent

In den Proben mit diesen beiden Lösungsmitteln wird somit die Quasivernetzung des Polymeren durch die Induktionsanziehung der oben skizzierten Assoziationskomplexe seltener auftreten. Die für die höheren Konzentrationen an Diäthylphthalat dargelegten, modulvermindernden Effekte sind also für niedrigere Konzentrationen an Dibutylphthalat und Dioctylphthalat um so mehr wirksam.

.32 Die Erniedrigung der Einfriertemperatur bei Lösungsmittelzusätzen

Wie man aus den Abb. 2, 3 und 4 ersieht, eigen auch die Lösungsmittel enthaltenden Proben das Abfallen des Schubmoduls um a. vier Zehnerpotenzen seines Wertes bei Erhöhung der Temperatur. Die Temperaturage dieses Modulsprunges korrespondiert ler des Einfrierbereiches. Nach Aussage der enannten Abbildungen liegen diese Tempeaturen um so tiefer, je höher die Lösungsittelkonzentration der Probe ist.



bb. 4. Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls ei 1 Hz im System Polystyrol-Dioctylphthalat. Paraeter: Lösungsmittelkonzentration in Gewichtsprozent

Nach den Ausführungen des Abschnittes .23 sowie den Darlegungen über die zwichenmolekulare Wechselwirkung in weichemachten Proben kann man diesen Sachrerhalt leicht molekular verstehen. Wenn die wischenmolekulare Bindung zweier Phenylruppen im glasigen Zustand unter Vermittung der Induktionswechselwirkung eines ösungsmitteldipoles zustande kommt, wird otwendig die Zahl der Bewegungsfreiheitsrade der Wechselwirkungskomplexe wesentich erhöht. Auch bei anderen Nahordnungstrukturen zwischen Polystyrol und Löungsmittel, etwa bei Anlagerung eines oder ehrerer Lösungsmittelmoleküle an die Pheylgruppen, erhöht sich die Zahl der Freiheitsgrade der bindungsvermittelnden Pheylkomplexe bedeutend. Die Erhöhung der ahl der Freiheitsgrade bewirkt nach Abschnitt 3.23 eine Erniedrigung der Einfriertemperatur.

Die nach Abschnitt 3.31 mögliche Verstärkung der zwischenmolekularen Wechselwirkung bei Weichmacherzusatz hat die entgegengesetzte Tendenz. Es ist anzunehmen, daß die Vermehrung der Zahl der Freiheitsgrade die Erhöhung der *van der Waals*-Kohäsion weit überkompensiert. Dann wird die Einfriertemperatur schon ohne Berücksichtigung kooperativer Effekte erniedrigt. Doch werden auch die kooperativen Effekte wichtig sein; denn es ist zu erwarten, daß die „aufgeweichte" Stelle in der Nähe eines Lösungsmittelmoleküls die Platzwechsel der Phenylgruppen in der Umgebung wesentlich erleichtert.

Es ist naheliegend, die angegebene molekulare Deutung der Weichmacherwirksamkeit auch auf andere Polymere zu erweitern. Die meisten Untersuchungen liegen über die Weichmachung des Poly(-vinylchlorid) (PVC) vor. Im reinen PVC wird die zwischenmolekulare Kohäsion im wesentlichen auf die Dipol- und Dispersionswechselwirkung der Chlorgruppen zurückzuführen sein. Bei der Weichmachung werden die Lösungsmitteldipole mit den Cl-Dipolen in Wechselwirkung treten. Die Weichmacherwirksamkeit, d. h. die Erniedrigung der Einfriertemperatur, wird um so größer sein, je mehr die Zahl der Freiheitsgrade des Assoziationskomplexes Polymer-Weichmacher gegenüber dem reinen Polymeren erhöht wird.

Die Messungen von *Würstlin* und *Klein* (24) bestätigen diese Vermutung. Die genannten Verfasser haben die Weichmachung von PVC an 38 verschiedenen o-Phthalsäuredialkylestern untersucht. Sie fanden, daß die Weichmacherwirksamkeit der n-Alkylester linear mit der Länge des Alkyls ansteigt. Unter den isomeren Estern hat immer der n-Alkylester die größere Weichmacherwirksamkeit. Die Freiheitsgrade bestehen hier u. a. in der gehinderten, inneren Rotation der Alkylgruppe.

Die obige Deutung der Erniedrigung der Einfriertemperatur in weichgemachten Polymerisaten gibt somit eine Erläuterung der schon von *Jenckel* und *Heusch* (25) sowie *Würstlin* und *Klein* (26) getroffenen Feststellung, daß die innere Beweglichkeit des Weichmachermoleküls wesentlich die Weichmacherwirksamkeit bestimmt; denn es ist leicht einzusehen, daß z. B. ein den bindenden Gruppen zwischengelagerter starrer Ring die Zahl der Bewegungsfreiheiten des Komplexes weit weniger erhöht als etwa eine lineare Kette.

4. Der Schubmodul im kautschukelastischen Bereich

Treloar (27) hat unter Zugrundelegung eines Netzwerkes mit *Gaußscher* Kettenstatistik folgenden theoretischen Ausdruck für den gummielastischen Torsionsmodul einer hochpolymeren Substanz angegeben.

$$G = \varrho\, R\, T/M_c\,. \qquad [1]$$

ϱ ist die Dichte des Polymeren, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und M_c das mittlere Molekulargewicht zwischen zwei aufeinanderfolgenden Vernetzungspunkten. M_c ist umgekehrt proportional dem Vernetzungsgrad.

Mit steigendem Vernetzergehalt sollte also auch der Modul zunehmen. Nach Abb. 5 wird dieses Verhalten qualitativ bestätigt. Da die Zahl der effektiven Vernetzungsstellen nicht unabhängig bestimmt werden konnte, wurde auf einen quantitativen Vergleich zwischen Gl. [1] und den Meßergebnissen nach Abb. 5 verzichtet.

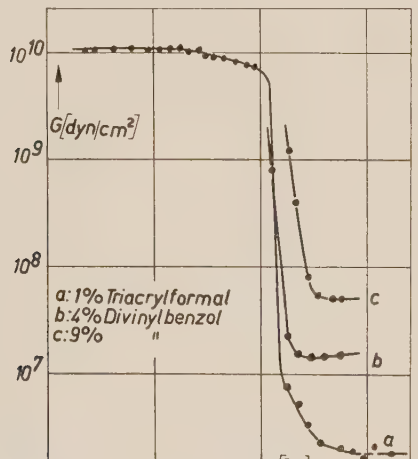


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls bei 0,5 Hz für vernetzte Polystyrole. Parameter: Vernetzergehalt in Gewichtsprozent

Der Lösungsmitteleinfluß auf den gummielastischen Schubmodul wird durch folgende theoretische Beziehung beschrieben (28):

$$G = (\varrho\, R\, T/M_c) \cdot v_p^{1/3}\,. \qquad [2]$$

v_p ist der Volumenbruch des Polymeren. Nach Gl. [2] muß der Schubmodul mit steigendem Lösungsmittelgehalt unter sonst gleichen Bedingungen abnehmen. Die Abb. 2, 3 und 4 zeigen qualitativ das von der Theorie geforderte Verhalten. Auf einen quantitativen Vergleich wurde verzichtet. da die Zahl der bei der Polymerisation entstehenden effektiven Vernetzungsstellen nicht bekannt ist und zudem durch die ausführliche Wärmebehandlung bei der Homogenisierung der Proben durch thermischen Abbau geändert worden sein kann. Das Herausfallen der Kurven für die Proben mit 78,5% Diäthylphthalat, 21% Dibutyl- und 41% Dioctylphthalat aus dem monotonen Anstieg des kautschukelastischen Moduls mit zunehmender Konzentration an Polymerisat ist wohl auf eine derartige thermische Spaltung von Vernetzungsstellen zurückzuführen. Es ist allerdings als sehr unwahrscheinlich anzunehmen, daß dadurch der Verlauf der Kurven im Einfrierbereich oder im Glaszustand beeinflußt wurde.

Seinem verehrten Lehrer, dem verstorbenen Herrn Prof. Dr. *Jenckel*, ist der Verfasser für die Anregung zu dieser Arbeit und die vielfältige Hilfe bei ihrer Durchführung zu tiefem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Mit Hilfe freier Torsionsschwingungen wurde der Schubmodul von vernetztem und gequollenem Polystyrol bei 1 Hz in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Temperatur wurde zwischen —120° C und 200° C variiert.

Aus Ergebnissen verschiedener physikalischer Untersuchungsverfahren werden Vorstellungen über die zwischenmolekulare Struktur des glasigen Polystyrols hergeleitet. Sie gestatten eine qualitative molekulare Interpretation der mechanisch-thermischen Messungen sowie des Einflusses von chemischer Variation und Weichmachung auf den Einfriervorgang.

Schrifttum

1) *Illers, K. H.* u. *E. Jenckel*, Kolloid-Z. **160**, 97 (1958).
2) *Illers, K. H., E. Jenckel* u. *G. Adam*, Rheol. Acta **1**, 322 (1958).
3) *Beilsteins* Handb. d. Org. Chemie. Bd. 9 (Berlin 1949), S. 583ff.
4) *Krimm, S.* u. *A. V. Tobolsky*, Textile Res. J. **21**, 805 (1951).
5) *Katz, J. R.*, Trans. Far. Soc. **32**, 77 (1936).
6) *Stewart, G. W.*, Phys. Rev. **33**, 889 (1929).
7) *Katzoff, S.*, J. Chem. Phys. **2**, 841 (1934).
8) *Pierce, W. C.*, J. Chem. Phys. **5**, 717 (1937).
9) *Weir, E. M.* u. *P. W. Selwood*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3484 (1951).
10) *Odajima, A., J. Sohma* u. *M. Koike*, J. Phys. Soc. Jap. **12**, 272 (1957).
11) *Petro, A. J.* u. *C. P. Smyth*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6142 (1957).
12) *Boundy, R. H.* u. *R. F. Boyer*, Styrene, New York 1952, S. 62.
13) *Stuart, H. A.* u. *H. Volkmann*, Z. Phys. **80**, 107 (1933).
14) *Briegleb, G.*, Z. Phys. Chem. **14**, 97 (1931); **16**, 249 (1932).
15) *De Boer, J. H.*, Trans. Far. Soc. **32**, 10 (1936).
16) *Siegel, L. A.* u. *D. L. Swanson*, J. Polym. Sci. **13**, 189 (1954).
17) *Jenckel, E.*, Die Physik d. Hochpolymeren, herausgeg. *H. A. Stuart* Bd. 3, S. 631 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955).

18) *Myers, V.*, J. Chem. Phys. **18**, 1442 (1950).
19) *Stuart, H. A.*, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 1, S. 183 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1952).
20) *Kellner, I.*, Proc. Royal Soc. Lond. **64**, 521 (1951).
21) *Barb, W. G.*, J. Polym. Sci. **37**, 515 (1959).
22) *Wiley, R. H.* u. *G. M. Brauer*, J. Polym. Sci. **3**, 647 (1948).
23) *Rogers, S. S.* u. *L. Mandelkern*, J. Phys. Chem. **61**, 985 (1957).
24) *Würstlin, F.* u. *H. Klein*, Makromol. Chem. **16**, 1 (1955).
25) *Jenckel, E.* u. *R. Heusch*, Kolloid-Z. **118**, 56 (1950).
26) *Würstlin, F.* u. *H. Klein*, Kolloid-Z. **128**, 136 (1952).
27) *Treloar, L. R. G.*, Phys. d. Hochpolymeren, Bd. 4, herausgeg. *H. A. Stuart*, S. 317 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).
28) *Treloar, L. R. G.*, siehe 27), S. 350.

From the Department of Applied Science, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

On the Viscoelastic Properties of Crystalline High Polymers

By Kazuo Nagamatsu)*

With 43 figures in 47 details

(Received January 28, 1960)

Introduction

In contrast with the marked progress in the vestigations of the mechanical properties of e amorphous polymers, little is known out the viscoelasticity of the crystalline lymers (1).

Such difference in the progress is thought to be iginated from several complexities inherent to the ystalline polymers. In amorphous polymers, the scoelastic behavior at a given temperature is a single lued function of time (or frequency). In addition to is simplicity, it has been empirically found about ny amorphous polymers that the effects of time frequency) and temperature are standing in close ation, and that they are mutually conversible. mely, with many amorphous polymers, a temperature ange has been found to alter only the position of the chanical response curve on the logarithmic time (or quency) scale but not its shape. The response curves different temperatures are, therefore, superposed h other by horizontal translations along the logahmic time (or frequency) axis. In other words, it eans that temperature and logarithmic time (or quency) are equivalent parameters. This relation is ll known under the name of "simple time-temperature perposition" (2, 3), or "*Ferry*'s reduction" (4).

By the application of this simple principle, mechanic- responses for very wide scale of time are determined various amorphous polymers from the experiments fairly narrow range of time scale at different temratures. One of the most typical results was obtained polyisobutylene (5), and the relaxation time ectrum $\mathrm{Log}H(\tau)$ for this amorphous polymer is now own over more than seventeen decades of relaxation ne $\mathrm{Log}\tau$. Without depending upon this superition principle, it would be almost impossible to termine the mechanical responses wider than six cades on the time scale.

From the determination of such wide relaxation ne spectra for polyisobutylene and some other morphous polymers, it is revealed that the viscostic properties of linear amorphous polymers have ne common characters (6). They are represented by so-called "wedge-" and "box-type" distributions in relaxation time spectrum. The "wedge type" distribution in spectrum bears a linear relation on $\mathrm{Log}H(\tau)$ and $\mathrm{Log}\tau$ plot with a slope of nearly $-1/2$. Such accumulation of experimental facts induced the development of theoretical works. The characteristic features of the viscoelasticity of amorphous polymers have been explained theoretically on the basis of molecular statistics by *Rouse* (7), *Bueche* (8) and others. These theories served to give ground for ascribing the wedge-type distribution on the relaxation time spectrum to the configurational changes requiring short range co-operation of segments of the molecular chain, and for considering the box-type distribution to be originated from those changes requiring such long range cooperation involving more than one polymer chain as occassional entanglements between molecular chains.

On the other hand, viscoelastic properties of the crystalline polymers depend not only on temperature and time (or frequency) but also on the degree of crystallinity and anisotropy as well as on many other factors. Furthermore, while the mechanical responses of the amorphous rubberlike polymers are known to be linear for the deformation of several ten per cent or more (9), mechanical responses of plastic materials are reported to be non-linear even for the elongations less than a few per cent (10). This fact, however, is often overlooked in the measurements of mechanical properties of crystalline polymers, especially in cases of static methods. Many experimental results hitherto made known, therefore, have dealt with mechanical properties of non-linear ranges. Moreover, complications were increased by the circumstances that central interest in the past researches of mechanical properties of crystalline polymers was focussed on the specimens in the form of fibers, and that many fibers are sensitive to humidity and highly oriented.

As a way to avoid some of these complications, all measurements under constant temperature and constant relative humidity may be carried out. This has been pursued by *Fujino, Kawai* and their co-workers (11, 12) and *Tokita* (13). By making use of several types of apparatus, they have determined the relaxation time spectra of some crystalline polymers over six decades on time scale. Although these spectra were the first success in determining the relaxation time spectra of crystalline polymers which cover fairly wide range on the time scale, they were much narrower than those obtained for amorphous polymers. It may be said,

*) Present address: Technical Research Laboratory, ahi Chemical Industry Co., Shimura-Nakadaimachi, bashiku, Tokyo (Japan).

therefore, that many experimental data in the rheology of crystalline polymers had been no more than the descriptions of respective properties of individual substances, failing to accumulate systematic and basic data. Such failure as this proved to be an essential weak point in forming general molecular theory of the visoelasticity of crystalline polymers. Being well aware of these situations in the research stages, *van Holde* (14) measured the creep properties of uniform (unoriented) nitrocellulose under such low strains as to minimize various difficulties resulted from large deformations in order to obtain the simplest and the most fundamental data. However, as his measurements were carried out at one temperature (30° C), the mechanical responses of this crystalline polymer were determined within the range of only five decades on time scale.

These considerations let the author undertake a series of measurements on the viscoelastic behaviors of the crystalline polymers at several different temperatures in its most basic forms, namely, linear, isotropic and as insensitive to humidity as possible. Even though these approaches were all restricted to phenomenological observations, the author believes that the systematic results obtained by these investigations may be available as a starting point of various experiments to be made on the mechanical properties of crystalline polymers. They will also serve as a basis in checking up some theoretical ideas.

2. Linear Range of Viscoelasticity in Crystalline High Polymers

As has been mentioned in the introduction, it is often neglected to ascertain that the measurements are restricted in the linear range of viscoelasticity or not. It is, therefore, necessary to determine first the range where the viscoelasticity of the crystalline polymers can be approximated as linear. For the purpose of finding this range, the author has measured the stress relaxations of polytrifluorochloroethylene under several different values of deformation. This polymer is selected for its chemical stability, relatively simple rheological properties, and especially for its non-water-absorbing property. To be accurate in determination, relaxations of torsional stress were measured.

The specimen was a small column cut from an isotropic Kel-F plate of uniform thickness. It was 60.0 mm. in length and had square cross section of 1.4 × 1.4 mm. The apparatus is shown schematically in fig. 1. Here, the specimen A is held between two chucks B and C. The upper chuck B is fixed to a long metal rod D, which is suspended by a piano string E. The upper end of this piano string is connected to the fixed chuck F. The torsional strain is added to the specimen A by rotating the lower chuck C. The torsional stress of the specimen is in equilibrium with that of the suspending piano string. The diameter and the length of the piano string E are so selected as to give sufficiently stron torsional stress in comparison with that of the specimen So the torsional strain of the specimen is kept near constant all through the measurement. The relaxatio of torsional stress of the specimen is thus converte into the small change of rotational displacement of th rod D, and recorded on the photographic paper I tha runs automatically behind the narrow horizontal slit by means of mirror G and lamp H. The whole specime is dipped into the thermostatic bath K. The temperatur fluctuation of this bath was less than 0.1° C. at a arbitrary temperature.

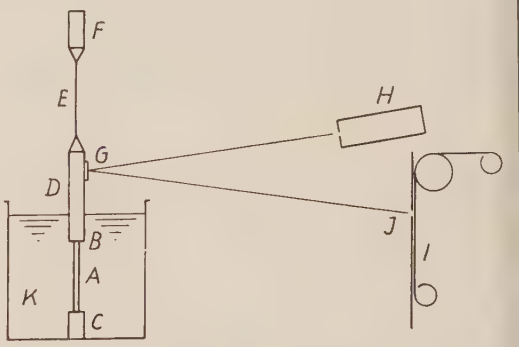


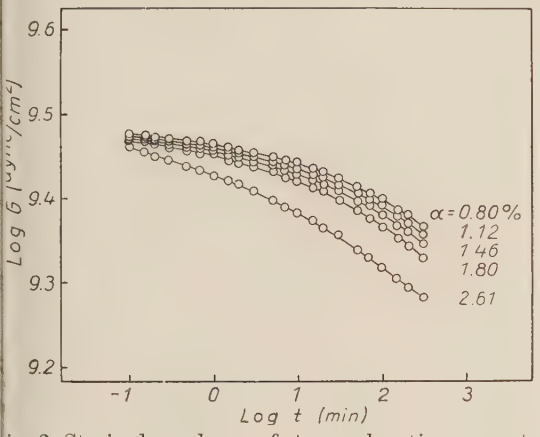
Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus used fo the relaxation measurements of torsional stress c non-water-absorbing polymers

The precise determination of strain dependency c stress relaxation was carried out at 60 and 65° C where the relaxation of stress is known to occur fairly rapidly. After the specimen was attached to th apparatus, the specimen is kept at 80° C. for severa days for annealing. Then, preceding to the measuremen at 60° C., the specimen is kept at this temperature fo 24 hours to attain thermal equilibrium. The stres relaxation is measured at first under the smallest valu of strain, namely 0.48% at the ridge of the squar column, from 6 seconds to 5 hours. After this measure ment the lower chuck C is returned to its origina position by rotating it in the reverse direction and th specimen is allowed to stand in the initial state (namely under zero strain) for 20 hours for the purpose o recovering residual strain. Then stress relaxation i measured under a strain of a little larger value. Such process of measurements was repeated, increasing the values of strain gradually until they reached 2.61%. During this course of measurements, relaxation measurements under same value of strain were some times repeated. It is found that in cases of smaller strains, the recovery of both stress and strain was perfect within the limit of experimental errors, and the reproducibility of relaxation curves was satisfactory. In cases of larger deformations, however, the reproducibility was imperfect. It seemed to be suggesting that the larger deformations make some irreversible decrease in shear modulus of this crystalline polymer. The similar series of measurements was conducted at 65° C. The results of these measurements are shown in figs. 2 and 3.

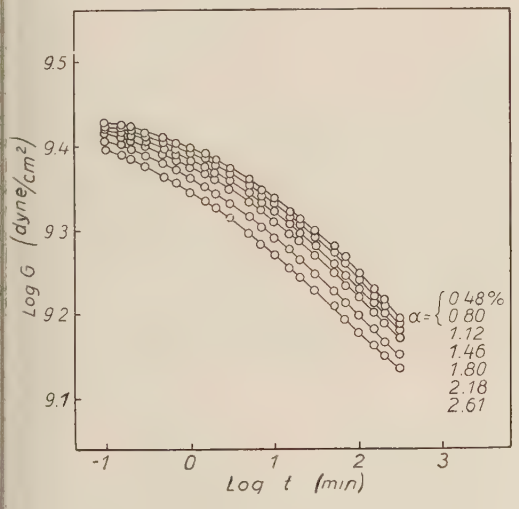
For the expression of non-linear behavior of stress relaxation, the values of stress itself were sometimes plotted versus time (15). Such method of expression seems to be inadequate for the purpose of this experiment and the time dependences of shear modulus

at different values of strain are shown in hese figures. Here the values of strain α are xpressed by those at the ridge of the pecimen.

As is seen in these figures, the relaxation urves obtained under the strains of less han 1.12% coincide each other within the mit of experimental error. For the strains f larger than 1.46%, each relaxation curve



ig. 2. Strain dependency of stress relaxation property of polytrifluorochloroethylene at 60° C



ig. 3. Strain dependency of stress relaxation property of polytrifluorochloroethylene at 65° C

hows marked dependency on the values f strain. And with the strain of the value reater than this (above 1.46%) the larger he strain is, the smaller the shear modulus ecomes.

As the cross section of the specimen was quare, it was impossible to formulate in etail the dependency of shear modulus on rain value. But it can be easily concluded, hat the strain values smaller than about 1.5% or less must be used for the investigations of linear viscoelasticity in crystalline polymers. In addition to this, it is worth to notice that the relaxation curves measured in the linear range of viscoelasticity at 60 and 65° C. can be mutually superposed by the simple translation along the Log t axis, when the little decrease of shear modulus in 65° C. curves originated from the irreversible change by the large deformations added to the specimen during the foregoing relaxation measurements at 60° C. are properly corrected. As will be seen in fig. 4 the curve measured in the non-linear range, however, are not to be superposed. It may be concluded, therefore, that the time-temperature superposition principle is possibly applicable to crystalline polymers in their linear range of viscoelasticity.

It will be of greater interest in the study of the rheology of high polymers to give more detailed discussions on the strain dependent phenomena of stress relaxation. What is to be noted here, however, is that the linear range of viscoelasticity in crystalline polymers lies in the strain value less

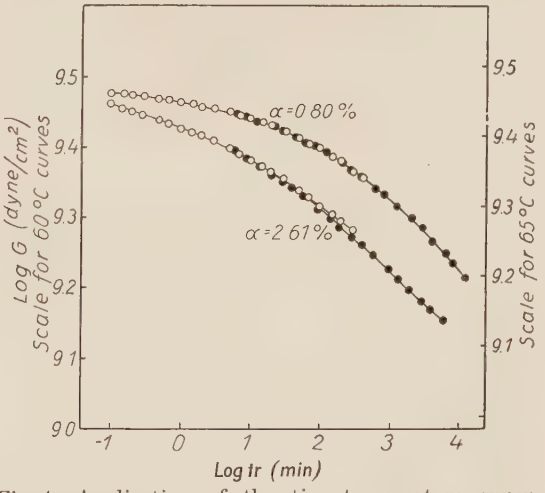


Fig. 4. Application of the time-temperature superposition method to stress relaxation curves of polytrifluorochloroethylene under different temperatures and different values of strain (open circles, 60° C.; solid circles, 65° C).

than 1.5%, and that all experiments reported in this paper were carried out under the strain smaller than this value.

3. Time-Temperature Superposition in Crystalline High Polymers

It has been pointed out in the introduction, that the viscoelasticity of the crystalline

polymers is a function not only of time and temperature, but also of the degree of crystallinity and the state of crystallites. This complexity is partially reduced by following a measurement to use the heat treated isotropic polymer as a specimen, in the limited range of temperature where no change of crystallites takes place. To fulfil these requirements, the specimen has to be preconditioned for a long time (usually for several days) at temperature sufficiently higher than those used in measurements. Using carefully preconditioned specimens, the stress relaxation properties of some crystalline polymers were measured at several different temperatures within the linear range of viscoelasticity. These polymers were: polytrifluorochloroethylene (16), isotactic polypropylene, nylon 6 (17), three kinds of polyethylene different in preparation and brand and polytetrafluoroethylene (18). Through the measurements of these, it was found that the simple time-temperature superposition method is also applicable to the viscoelasticity of some crystalline polymers, and that the superposition principle is applicable to all of these crystalline polymers if it is extended so far as to allow appropriate translations of relaxation curves, not only along the Log t axis but also along the *Young*'s modulus Log E axis. The details of the measurement will be discussed with respect to each of these materials as follows.

1. Polytrifluorochloroethylene (16)

This crystalline polymer gives one of the examples to which the simple time-temperature superposition method can be applied exactly. Relaxations of torsional stress of this polymer were measured at temperatures between 6 and 80° C. from 6 seconds to 5 hours. The apparatus used for the measurement was the same as shown in fig. 1. The specimen and the procedures were also the same as reported in the previous chapter.

To ascertain the reproducibility and linearity of the viscoelastic responses, the relaxation measurements were repeated several times with the same specimen, under strains of various values, never exceeding 0.5% at the ridge of the specimen. The results were quite reproducible, and the viscoelasticity was found to be perfectly linear within this range of temperature, strain and treatment. Such reproducibility and linearity show that there occurs no irreversible change in the microscopic structure of the specimen, such as the change in crystallinity or molecular orientation under these experimental conditions.

The stress relaxation curves measured at different temperatures are shown in fig. 5. By the simple time-temperature superposition, these relaxation curves can be made to overlap one another quite well, giving the so-called relaxation master curve shown in fig. 6. As is seen in this figure, all points lie

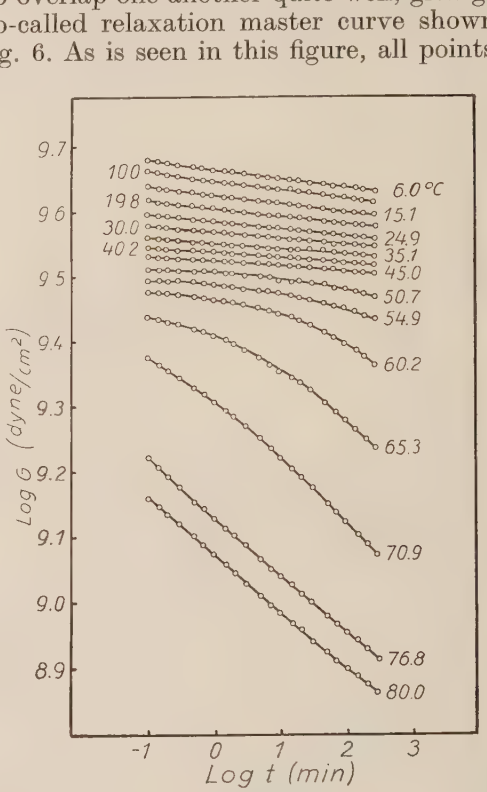


Fig. 5. Stress relaxation curves of polytrifluorochloroethylene at various temperatures

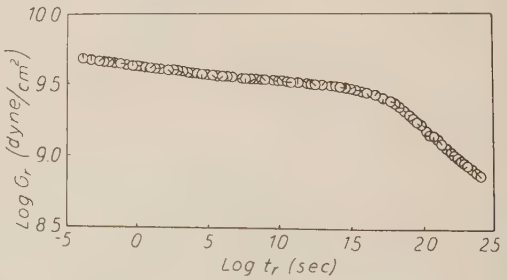


Fig. 6. Stress relaxation master curve of polytrifluorochloroethylene reduced to 20° C. Key to temperatures: upward pip, 6.0° C.; successive 45° rotations clockwise correspond to increasing temperatures at approximately 5° C. intervals

accurately on this master curve, and all parts of this curve are composed of two or three componential relaxation curves. It is indisputable to conclude that such superposition method is appropriate for this crystalline polymer.

The simple time-temperature superposition principle of the viscoelasticity has been so far believed to be available only for the amorphous polymers (19, 20).

Namely, *Tobolsky* and *McLoughlin* (19) have formed a different conclusion in their experiments of relaxation on this same material, and pointed out that the superposition principle is not applicable to this crystalline polymer. Such difference in those conclusions, however, must be originated from the difference in conditions used in those two investigations. According to the measurement of specific volume of this crystalline polymer by *Hoffman* and *Weeks* (21), the degree of crystallinity of this polymer starts diminishing in its value at about 115° C. Since the measurement of *Tobolsky* and his coworker was done in the temperature range between 30 and 193° C., and the values of strain were; 0.444% at 30° C., 0.74% at 50° C., 1.74% at 90° C. 3.9% at 144° C. and 1.06% at 193° C. (22), it may be looked upon as deviating from the region where no change in microcrystalline structure takes place.

Comparing experimental conditions and results of *Tobolsky* et al. with those of the author, it is seen that the inapplicability of superposition method has not been caused by the fact of the polymer being semicrystalline but by the change of its crystallinity during the relaxation measurement and non-linear behavior introduced by a rather large deformation added to the specimen.

2. *Isotactic Polypropylene*

A preliminary experiment of stress relaxation of isotactic polypropylene (Moplen M/2 of Montecatini Co.) revealed that the simple time-temperature superposition method is also applicable to this crystalline polymer. The stress relaxation properties of this polymer were measured under small tensile strain with the specimen cut in ribbon from a film that had been formed from pellets in a hot press. The apparatus is shown schematically in fig. 7.

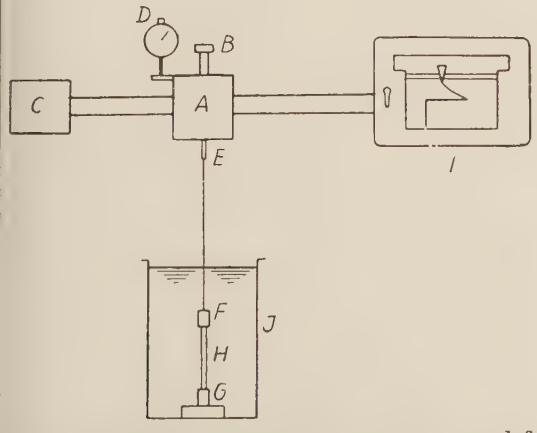


Fig. 7. Schematic diagram of the apparatus used for the relaxation measurement of tensile stress

Here, A is a strain gauge of the unbonded type with sensitivity of 0.035 mv/gr. at 6v. input voltage, B is the driving screw to pull up the sliding support of the strain gauge A, C is a 6v. (36AH) battery supplying potential to the strain gauge, and D is a dial gauge for determining the vertical translation of the strain gauge, or the applied net strain on the specimen. A piece of sample ribbon H (5.50 mm. wide, 100.0 mm. long and 0.150 mm. thick) is fixed between two clamps F and G. The upper clamp F is connected to the link pin E of the strain gauge by a thin piano string and the lower clamp G is mounted on the fixed bed. The stress originated by straining the specimen is detected by the strain gauge and converted in electrical potential.

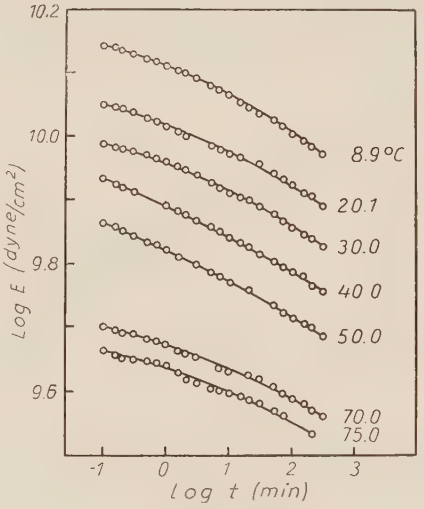


Fig. 8. Stress relaxation curves of isotactic polypropylene at various temperatures (a preliminary experiment)

The whole specimen is dipped into the thermostatic bath J. The temperature fluctuation of this bath was less than 0.1° C. at an arbitrary temperature. The specimen was kept in this bath under no stress about one day to ensure thermal equilibrium before each measurement. After this pretreatment, the screw B was rotated rapidly and the clamp F was pulled up with the strain gauge A. The strain thus applied to the specimen H was measured by the dial gauge D. The stress was recorded automatically by the millivoltmeter I ranging from 6 seconds to 5 hours. The measurement was carried out over the temperature range between 8.9 and 75.0° C. and the strain was always kept below 0.7%. The stress relaxation measurements were carried out as follows. At first the relaxation at the highest temperature was measured. After this measurement, the temperature of the bath was adjusted to the second highest temperature, and the specimen was kept in this bath for more than 1 day to precondition it at this new temperature. This process was repeated until the lowest temperature was reached.

The relaxation curves of tensile stress E of isotactic polypropylene measured at different temperatures are shown in fig. 8. Because of some anisotropy contained in the original film made in hot press, these data bear no more than preliminary meaning in them. It is, however, seen that the simple

time-temperature superposition method is applicable to almost all of these relaxation curves, except those obtained at the highest and the second highest temperatures. It has been easily explained that deviation from the superposition principle at these two temperatures was due to the anisotropy of the specimen (23). The result of the application of the superposition principle, or the so-called relaxation master curve is shown in fig. 9. It can be concluded, therefore, that the superposition principle can be also applicable to this crystalline polymer under the experimental conditions mentioned above.

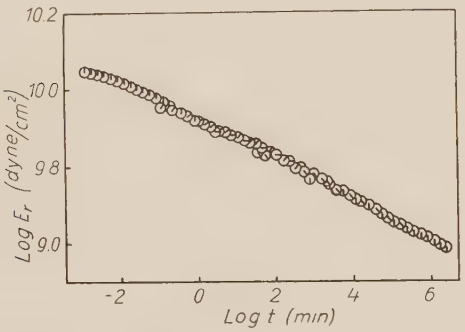


Fig. 9. Stress relaxation master curve of isotactic polypropylene reduced to 20° C. Key to temperatures: upward pip, 8.9° C.; successive 45° rotations clockwise correspond to increasing temperatures at approximately 10° C. intervals

3. Nylon 6 (17)

The mechanical properties of polyamide polymers are known to depend strongly on the quantity of absorbed water molecules, or the relative humidity of the surroundings. In these polymers, the molecular chains are linked each other by hydrogen bonds, and these hydrogen bonds lose their connecting force by the absorption of water molecules.

Accordingly, the binding forces among molecular chains can be artificially altered by the absorption of water molecules. The effect of absorbed water molecules on the viscoelasticity, and the applicability of the time-temperature superposition method were studied by means of the stress relaxation measurements of nylon 6. The stress relaxation properties of nylon 6 were measured with filamentous specimens under small torsional humidities thoroughly controlled, an apparatus shown schematically in fig. 10 was used.

Namely, the nylon filament *A* is held between a rotatable bob *B* and a long metal rod *C* suspended by a piano string *D*. The lower part of the apparatus is enclosed in a box *E*. The box has a long tube at its top in which the rod *C* is inserted with a narrow gap, and can be rotated freely. At the bottom of the box *E*, there is also a gap between the tube and the bob. This gap is closed by a cup *F* during the measurement. The filament is easily stretched by hanging a weight under the bob. The filament is conditioned with a stream of air of controlled relative humidity, which comes into the box through the gas inlet *G* and goes out through the gap between the tube and the rod. The whole apparatus is enclosed in a large thermostatic air bath. The temperature fluctuation of the thermostat is kept less than 0.1° C. The specimen is twisted by the

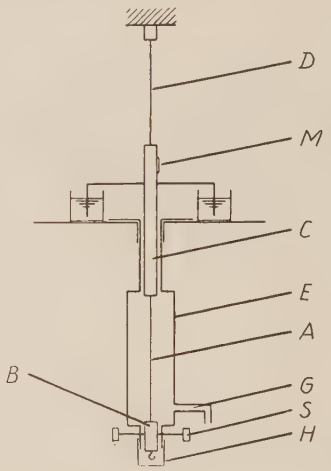
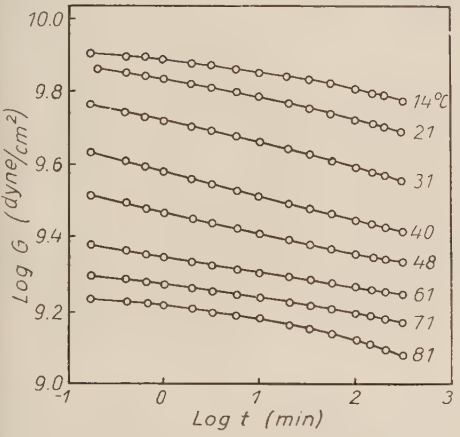


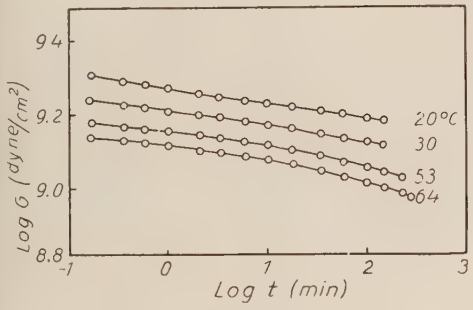
Fig. 10. Schematic diagram of the apparatus used for the relaxation measurement of nylon 6 under constant relative humidity

rotation of the box *E*. The torsional stress at the top end of the specimen is in equilibrium with the torsional stress of the suspending piano string. The diameter and the length of the piano string are so selected as to give it a strength in the range of that of the specimen. So the torsional strain of the specimen is kept nearly constant throughout the measurement. The relaxation of stress is measured by the change of equilibrium position of the rod *C* with a mirror *M* and a lamp-scale system of long light path. To avoid the little vibration of mirror *M* caused by various shocks from outside the system, a pair of small arms projecting from the rod are immersed in oil cups to let them act as a damper. The material used in this experiment is specially prepared by the Toyo Rayon Co. It is about 0.5 mm. in diameter, unoriented and untreated. It has an average molecular weight of several thousand, and contains a few per cent of monomer. The degree of crystallinity is about 12.5% (specific weight 1.1275), and it is ascertained that this value of crystallinity is kept unchanged during the whole course of this experiment. Before the measurement the specimen is roughly set to the apparatus, and conditioned at a constant temperature in the air stream of constant relative humidity for several days. Then the cup *F* is taken off and the specimen is stretched by hanging a weight of 140 gr. (or 0.05 gr./dn.) from the bob for a short time and then fixed by screw *S*. After being fixed to the apparatus, the specimen is again conditioned for one day before twisting. The air stream is kept at a constant relative humidity by being led through two or three gas washing bottles containing sulfric acid of appropriate concentration. The measurements were carried out at the relative humidities of 0, 40 and 75% at several

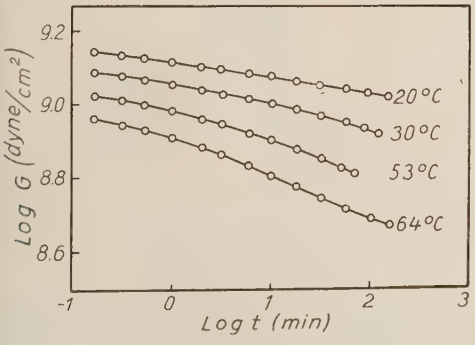
fferent temperatures between 14 and 81° C., from) seconds to 5 hours. The torsional strain was always nall enough to satisfy the linearity of the visco- asticity. It was ascertained by twisting the specimen the reverse turn after a run of measurement, and ata of these two runs of measurements were checked p by the aid of *Boltzmann*'s theorem (2, 24). After ese two runs of stress relaxation (one by a clockwise vist and then by a counter-clockwise twist) at one mperature at one relative humidity, the temperature as changed about 10° C., while the relative humidity as kept constant for the new temperature, and the me specimen was conditioned for more than 24 hours r the next measurement.



ig. 11. Stress relaxation curves of nylon 6 at 0% relative humidity



ig. 12. Stress relaxation curves of nylon 6 at 40% relative humidity



ig. 13. Stress relaxation curves of nylon 6 at 75% relative humidity

Figs. 11, 12 and 13 show the relaxation of shear stress G at various temperatures at three different relative humidities. It is found that the superposition method is not available for the data of 40% relative humidity. As has been stated above, the viscoelastic properties of crystalline polymers are very sensitive to its structural change. In the case of nylon 6, the quantity of the absorbed water is a function of temperature and relative humidity of the surroundings (25).

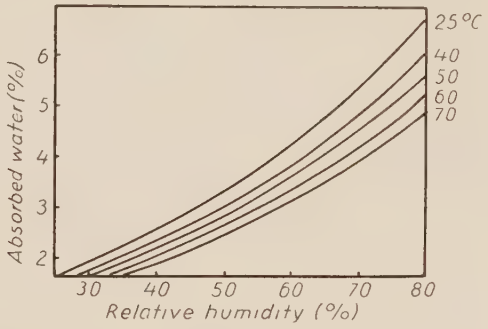


Fig. 14. Relation between the per cent weight of water absorbed in nylon 6 and the relative humidity at various temperatures

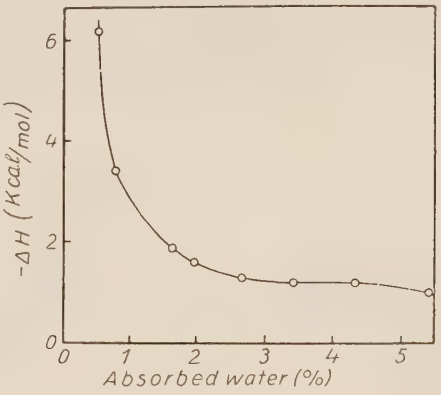


Fig. 15. Differential heat of absorption *vs.* per cent weight of water absorbed in nylon 6

Fig. 14 shows the relation between the relative humidity and the weight per cent of water absorbed by the polymer at several temperatures. In addition to this, the character of the molecules of the absorbed water is also changed by the quantity of absorbed water. As is seen by the change in the differential heat of absorption (fig. 15), it can be stated that the water molecules absorbed in nylon 6 behave as bound water when the quantity is less than 2%, and as free water when it exceeds 2%. It is easily understood from these two figures that at 40% relative humidity the water molecules

exist only as bound water when the temperature is below about 20° C., and that at higher temperatures a fairly large percentage of the absorbed water is in the state of free water. So at 40% relative humidity the structure of the polymer system is thought to be sharply changed with increasing temperature. This is the reason why superposition method cannot be used for this humidity.

At higher relative humidities, the change of water content is only a change of the quantity of free water. So there is some possibility of using the time-temperature superposition method at 75% relative humidity. At 0% relative humidity, there cannot be any change of structure with the change of temperature, and so it is certain that the time-temperature superposition method can be used. Fig. 16 shows the so-called relaxation

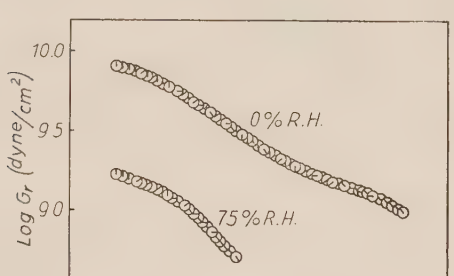


Fig. 16. Stress relaxation master curves of nylon6 at 0 and 75% relative humidities

master curves obtained by the superposition of stress relaxation data at 0 and 75% relative humidities, respectively. As is shown in the figure, the overlapping of each stress relaxation curve is very good at both humidities.

It is a little speculative but very instructive to consider the superposition of these two master curves at different relative humidities. It is well known that in the case of the amorphous polymers the addition of plasticizer produces a parallel translation of relaxation curves to the direction of shorter time scale. In the case of nylon 6, it is found that the molecules of the absorbed water behave just as a sort of plasticizer (26). It is also found by *Leaderman* (2), and *Catsiff* and co-workers (27) that the effect of relative humidity on the rheological behavior bears a certain resemblance to the effect of temperature. In some cases it is even stated that the logarithmic time shift of 1 is roughly equivalent to 5% difference in relative humidities (28). These facts show that there is a definite difference of structures at these two relative humidities, but there is some possibility of theoretical treatment. At 0% relative humidity the system contains no water molecules. In this case it is considered that almost all NH–CO groups of the polyamide chain are combined by hydrogen bonds. On the other hand, at 75% relative humidity almost all NH–CO attractions are weakened by the absorption of water molecules, and moreover all polymer chains are rendered more freely movable by the existence of free water molecules between the chains. Such differences in the structure, however, can be considered to be the change in the character of junctions between polymer chains and the change in chain mobility. In the case of crystalline polymers, the character of junctions and the chain mobility are a certain function of the degree of crystallinity. *Tobolsky* and his co-worker (19) have pointed out that some vertical shift of relaxation curves along the Log E axis due to the changing structure and other factors will become important for the superposition in crystalline polymers. By the use of simple model, *Takemura* (29) has succeeded in showing that it is possible to obtain an extended master curve by superposition from the data of different degree of crystallinity by appropriate translations in the direction of the vertical axis, which is quantitatively predicted as a function of the degree of crystallinity for non-water-absorbing polymers such as polyethylene (30). It is thought to be not so unreasonable, by this theory, to allow an appropriate vertical

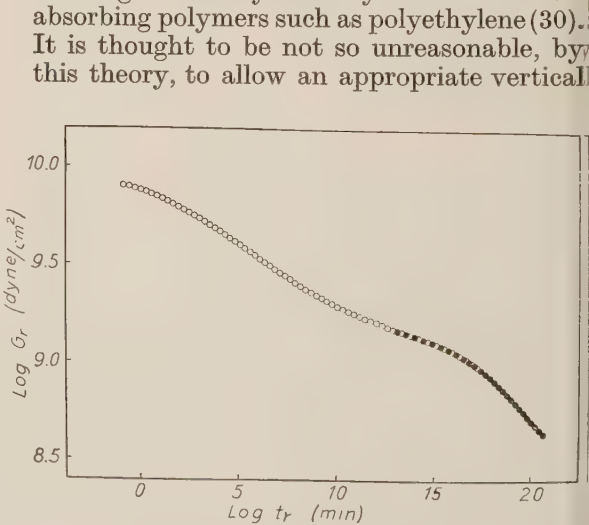


Fig. 17. Extended relaxation master curve of nylon6 composed from two master curves of 0 and 75% relative humidities. (Open circles; 0% master curve, solid circles; 75% master curve)

ift to overlap the master curves of different umidities in the case of nylon 6. On the asis of consideration stated above, the elaxation master curve for 75% relative umidity is thought to be representing a nger time scale range of the master curve r 0% relative humidity, except for a little ift of 75% curve toward the larger G value gainst 0% curve. Translation of 75% curve orizontally to the direction of longer time nd vertically to higher modulus value, fine coincidence with 0% curve is obtained. s is seen in fig. 17 this overlapping is alized nicely over the range wider than ree decades on time scale.

This fine coincidence of master curves btained at different relative humidities is nsidered to be justifying the extension of perposition principle to the form including me vertical translation along the Log E xis. And it is concluded that the difference the quantity of absorbed water molecules uses some vertical shifts of relaxation aster curves along the Log E axis.

Polyethylene

All of crystalline polymers reported here far, including polytrifluorochloroethylene, otactic polypropylene and nylon 6 belonged the substances which show no change in eir degree of crystallinity during the course f relaxation measurements. In contrast to em, polyethylene shows a marked increase its degree of crystallinity with decreasing mperature. The degree of crystallinity of olyethylene, however, changes fairly rapidly, and reaches its equilibrium value at ch temperature. Accordingly, in the linear nge of viscoelasticity, quite reproducible rves of stress relaxation are obtained also r this polymer. While the relaxation curve reproducible at an arbitrary temperature, e viscoelastic properties of polyethylene easured at different temperatures are rresponding to the rheological responses at ifferent degree of crystallinity. It is, therere, impossible to compose a relaxation aster curve out of relaxation curves at ifferent temperature from simple transtions along the Log t axis. Such specific aracter inevitably necessitates considerations on some vertical translations in order superimpose them. As has been suggested the former section, such vertical transtion of relaxation curves as these can be uantitatively linked with the changes in e degree of crystallinity (29). Namely, e values of vertical translation b_s which is necessary to coincide the relaxation curve at temperature T on that measured at the reference temperature T_0 are expressed as follows:

$$b_s = \left(\frac{\lambda}{1-\lambda}\right)\left(\frac{1-\lambda_0}{\lambda_0}\right), \qquad [1]$$

where, λ is the degree of crystallinity (at least the value of degree of crystallinity effective to the viscoelastic properties) of the specimen at temperature T under consideration, and λ_0 is the degree of crystallinity at the reference temperature T_0. The reduction factor of translation along the Log E axis is named b_s by following reasons. Namely, b is selected to correspond to a, commonly used to express the reduction factor along the transversal (Log t) axis, with suffix s signifying that this translation is originated from the change of structures.

Here, this idea has been examined by the comparison of relaxation data with dilatometric results on the specimens prepared from the same lot of polyethylene. The ribbon-shaped specimen was cut from a thin uniform plate of Alkathene, which was made by compressing pellets between two clean glass plates in an oven kept at the temperature about 30° C. above the melting point. The relaxations of tensile stress is measured over the temperature range between 10 and 80° C., ranging from 6 seconds to 5 hours.

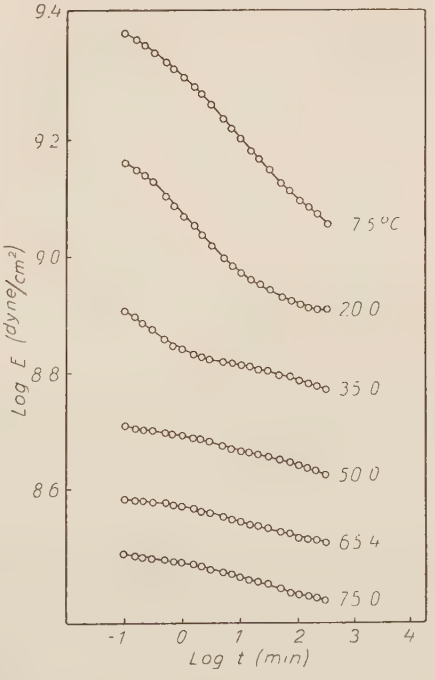


Fig. 18. Stress relaxation curves of polyethylene (Alkathene) at various temperatures

The apparatus and the procedures for the relaxation measurements were the same as those used for isotactic polypropylene (fig. 7). The strain was always smaller than 0.7%. Each time before measurement, the specimen was kept at least 18 hours at the temperature of measurement to reach the equilibrium value of crystallinity. Under such circumstances, it was confirmed that the relaxation curves were reproducible at each temperature. The relaxation curves measured at different temperatures are shown in fig. 18. By the proper translations along the vertical (Log E) axis and along the transversal (Log t) axis, a relaxation master curve was obtained. As is seen in fig. 19, each point falls exactly on this master curve. The relation of reduction factor b_s versus temperature is shown in fig. 20. Using the eq. [1], the crystallinity change is found from the numerical data of this reduction factor b_s for vertical translations along the Log E axis which was required for the construction of the relaxation master curve.

On the other hand, change of crystallinity is also measured by the changes of specific volume with temperature. The dilatometric

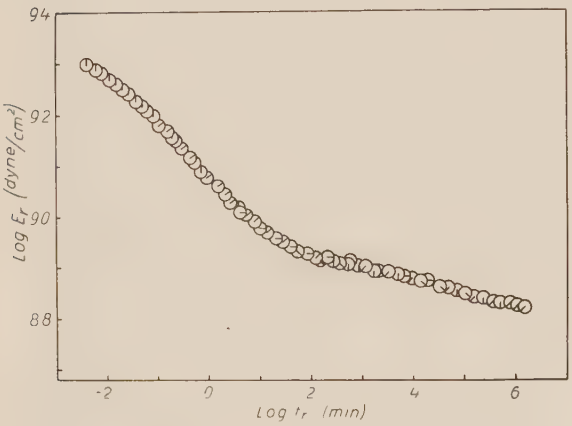


Fig. 19. Stress relaxation master curve of Alkathene reduced to 20° C., composed from relaxation curves by translations along both axes of Log E and Log t. Key to temperatures: upward pip, 7.5° C.; successive 45° rotations clockwise correspond to increasing temperatures at approximately 10° or 15° C. intervals

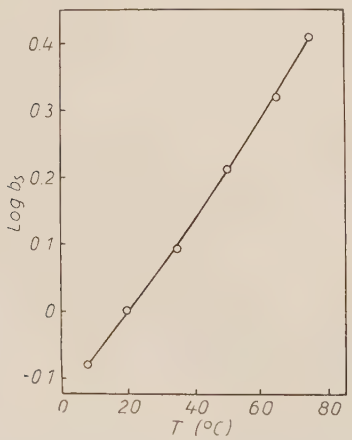


Fig. 20. Relation of reduction factor of vertical translation b_s vs. temperature for Alkathene

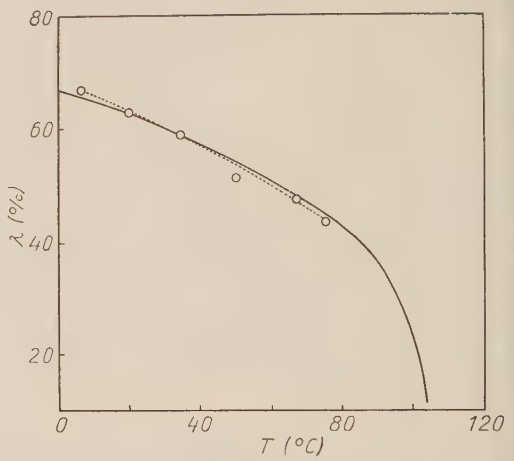


Fig. 21. Relation between degree of crystallinity and temperature for Alkathene. (Open circles; calculated from vertical reduction factor b_s, solid line; determined by dilatometry)

experiment was carried out in the usual way (31), except that the temperature was kept constant until the volume showed a constant value at each point of measuring temperature. The degree of crystallinity λ is calculated from the values of specific volume of the polymer V, and those of crystalline portion V_c and of amorphous part V_a by the relation:

$$\lambda = \frac{V_a - V}{V_a - V_c} . \qquad [2]$$

Here, the following values (32) were used for this purpose:

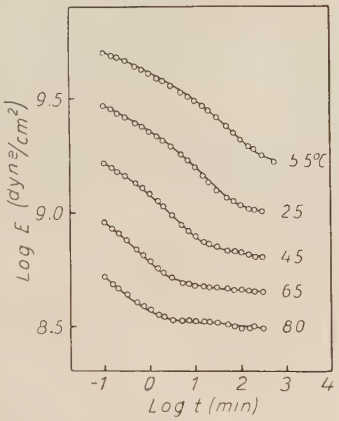
$$V_a = 1.152 - 6.75 \times 10^{-4} t \qquad [3]$$

$$V_c = 1.025 - 3 \times 10^{-4} t . \qquad [4]$$

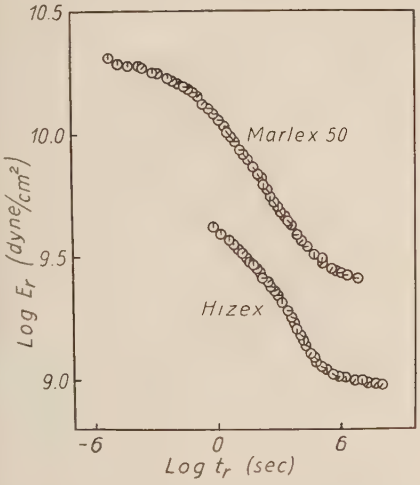
For the calculation of specific volume from the dilatometric data, the specific volume is found to be 1.098 cc/gr at 28° C. by flotation method. Calculation from the dilatometric data showed that the degree of crystallinity of this polyethylene at 20° C. is 63%, and this value was used as λ_0 in eq. [1].

The comparison of results obtained from these two methods which is shown in fig. 21 reveals that the values of degree of crystallin-

y calculated from the relaxation data ow fine agreements with those obtained absolutely different method. Such agree- ents were also obtained for other two kinds polyethylene (30), i. e., Hizex and arlex 50. The stress relaxation of Hizex low pressure polyethylene manufactured Mitsui Chemical Industry Co.) was easured by tensile method. Fig. 22 shows



g. 22. Stress relaxation curves of polyethylene (Hizex) at various temperatures



g. 23. Stress relaxation master curves of Hizex and rlex 50. Key to temperatures: upward pip; 5.5° C. Hizex and — 51.5° C. for Marlex 50; successive 45° ations clockwise correspond to increasing tempera- tures of nearly 15 or 20° C. intervals

e measured relaxation curves. By the oper translations along the Log t and the g E axis, a fine relaxation master curve s obtained. As is seen in fig. 23 every int falls exactly on this master curve. om the reduction factors b_s of translations ng the Log E axis, which are shown in . 24, it is possible to calculate the change of degree of crystallinity with temperature. In order to find the absolute values of the degree of crystallinity at an arbitrary temperature, it is necessary to know its value at one temperature. This value is taken as 85% at 20° C. from the density measurement by the flotation method. As is seen in fig. 25, the calculated crystallinity vs. temperature relation shows that this

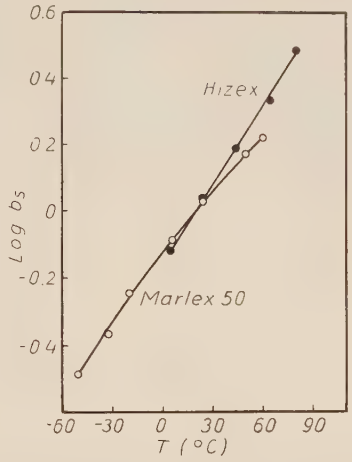


Fig. 24. Relation between factor b_s and temperature for Hizex and Marlex 50

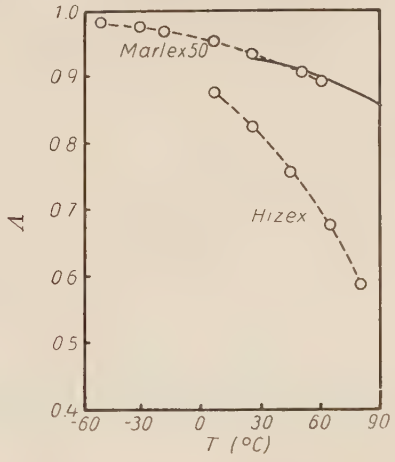


Fig. 25. Relation between degree of crystallinity and temperature for Hizex and Marlex 50. (Open circles, calculated from vertical reduction factor b_s; solid line, experimental values by nuclear magnetic resonance)

method gives quite reasonable values also for crystallinity change of this polyethylene (32). As for Marlex 50, the stress relaxation data measured by *Catsiff* and *Tobolsky* (22) were used. The relaxation curves at different temperatures are reproduced in fig. 26 from their report. The master curve of Marlex 50 that has been constructed from their data

by this method is also shown in fig. 23. The reduction factors of vertical translation b_s are shown in fig. 24. The calculated crystallinity (open circle) is shown in fig. 25. When the crystallinity at the reference temperature is so adjusted as to coincide with that of the experimental value by dilatometric method, the values calculated by this method fall on the experimental values of crystallinity determined by means of nuclear magnetic resonance measurement (solid line) (33).

These successes in obtaining reasonable values of crystallinity change from relaxation measurements on polyethylene of three different kinds lead to the conclusions that the extension of time-temperature superposition method to the form involving

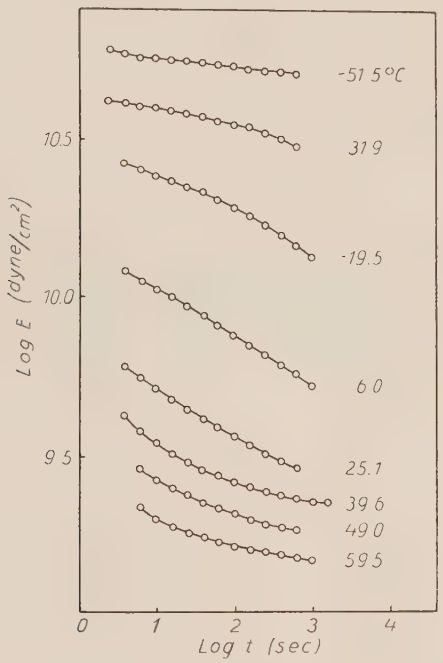


Fig. 26. Stress relaxation curves of polyethylene (Marlex 50) at various temperatures (after *Catsiff* and *Tobolsky* (22)

vertical translation of relaxation curves is given a sound experimental foundation, and that this extension has a wide field of application in the rheology of crystalline polymers. It is even thought to be suggesting a new method of determination of degree of crystallinity.

These conclusions seem to be inconsistent with that reported by *Catsiff* et al. (20). Namely, this method of superposition is unavailable for the data of Monsanto E 73 polyethylene reported by them. This difference, however, can be attributed again to the values of strain (21) used by the relaxation measurements. The maximum strain used in the measurements were: Alkathene 0.7%, Hizex: 1.5%, Marlex 50: 2.7%, and Monsanto E 73: 10%, respectively. This fact is thought to introduce another example that the superposition principle is only applicable to the range of linear viscoelasticity.

5. Polytetrafluoroethylene (18)

Another finding about polytetrafluoroethylene is that this crystalline polymer has one temperature where the time-temperature superposition method becomes entirely impossible. This temperature is 19° C., and coincides with the well known transition point of this polymer.

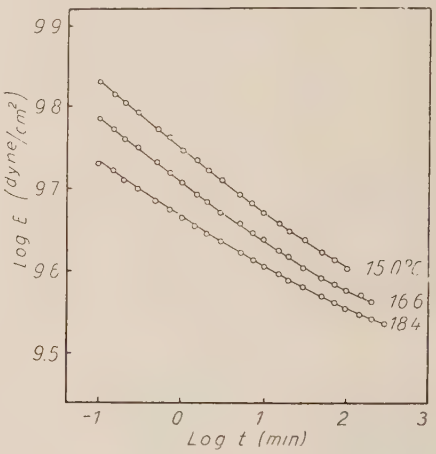


Fig. 27. Stress relaxation curves of polytetrafluoroethylene below 18.4° C.

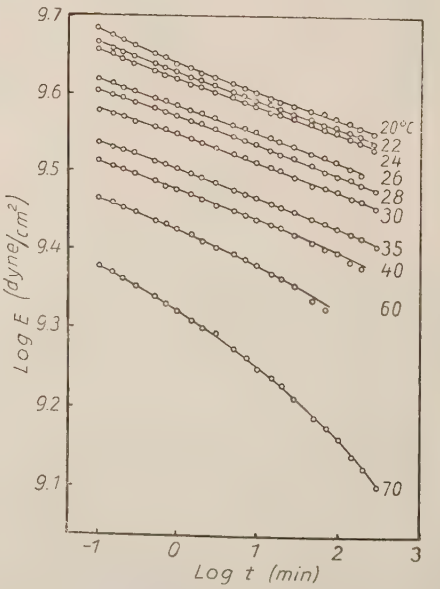


Fig. 28. Stress relaxation curves of polytetrafluoroethylene above 20.0° C.

The stress relaxation properties of polytetrafluoroethylene were measured with ribbon-like specimens (6.12 mm. wide, 130.0 mm long and 0.060 mm. thick) cut from commercial Teflon film, under a small tensile strain. The apparatus and procedures for measurements were the same as those used for isotactic polypropylene (fig. 7), except that the thermostatic bath was controlled to have the accuracy of $\pm$ 0.1° C. at an arbitrary temperature, and that of $\pm$ 0.01° C. near the transition temperature.

The measurement was carried out over the temperature range between 15 and — 70° C., from 6 seconds to 6 hours. To ascertain the reproducibility and linearity of the measurement, such series were repeated with the same specimen under several different strains. The strains were always kept below 0.7%. Throughout these series of measurements, the maximum stress was 100 gr. and the minimum was 34 gr. This meant that the shift of the strain gauge link pin was less than 0.012 mm., which is negligibly small compared to the absolute elongation of the specimen. The results were quite satisfactory under these ranges of temperature, strain and treatments. Such reproducibility and linearity show that there is no change in the structure of the specimen such as a change of crystallinity by heat treatment.

The stress relaxation curves measured at different temperatures are shown in figs. 27 and 28. The curves are divided into two groups for the reason that will be mentioned later. By the application of the time-temperature superposition method, two master curves shown in fig. 29 are obtained with good overlapping. One of them corresponds to the curves shown in fig. 27 (measurements below 18.4° C.) and the other to the curves shown in fig. 28 (measurements over 20.0° C). Although these two master curves cross in one region, they can never be made to superimpose by any simple translation along the time axis. Thus it should be considered that there is a quite distinct point of temperature at which this polymer makes a remarkable change in its properties. This point lies between 18.4 and 20.0° C., probably at 19° C. Accordingly, it must be concluded that polytetrafluoroethylene has a distinguishable transition point at about 19° C., and the states above and below this temperature are quite different. In fig. 30, the reduction factors a_T are plotted against $1/T$. Differentiating this curve, the relation between the so-called apparent activation energy $\Delta H^{\ddagger}$ and the temperature can be obtained. As is clearly seen in the result of this calculation shown in fig. 31, it has a sharp maximum at about 25° C. From this figure, it must be concluded that this polymer has another irregular point in its viscoelasticity at 25° C. These results show that this polymer has two distinct irregular points in its viscoelastic properties, namely, at 19 and 25° C. The irregularity at 25° C. appears in the form of a sharp maximum in the apparent

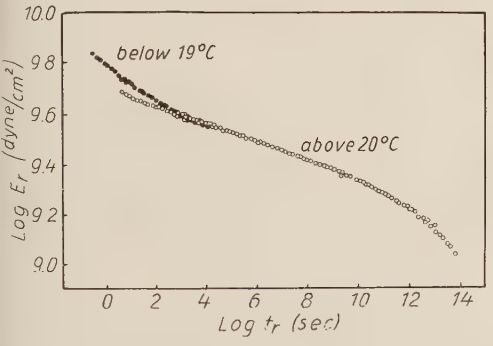


Fig. 29. Stress relaxation master curves of polytetrafluoroethylene reduced to 20° C. The position of the curve corresponding to the data obtained below 19° is so adjusted as to coincide with the state at 20° C. by the extrapolation of a_T to this temperature

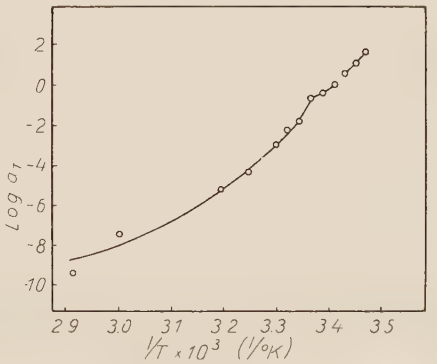


Fig. 30. Relation between reduction factor a_T and temperature for polytetrafluoroethylene

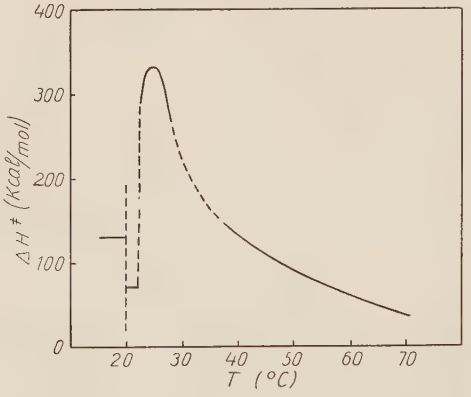


Fig. 31. Relation between apparent activation energy $\Delta H^{\ddagger}$ vs. temperature for polytetrafluoroethylene

activation energy vs. temperature diagram. This type of irregularity is often seen at the so-called second-order transition temperature of high polymeric materials (34). The existence of such a transition at about 30° C. has already been established for this polymer by several different methods (35, 36, 37). About the exact nature of this transition phenomenon, however, there is no decisive experimental evidence as yet. The author is convinced through his experiments that the irregularity found at 25° C. can be considered as a sort of so-called second-order transition. The discrepancy of 5° C. between 25° C. of this experiment and 30° C. of others may be

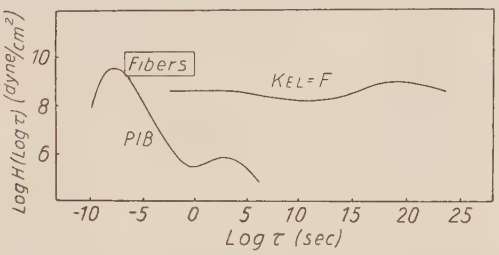


Fig. 32. Relaxation time spectrum of polytrifluorochloroethylene at 20° C. (PIB = polyisobutylene)

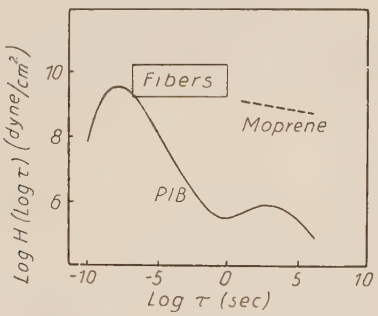


Fig. 33. Relaxation time spectrum of isotactic polypropylene at 20° C.

attributed to the difference of cooling rate used in these experiments.

On the other hand, the irregularity at 19° C. has a character quite different from that at 25° C. The relaxation time spectrum of this material splits into two definitely different parts above and below this temperature. From the rheological point of view, it is quite unusual for the same material to have two different relaxation time spectra at different temperatures. It suggests that the material is in quite a different state above and below this temperature. *Bunn* (38) has revealed in his X-ray research that the polymer chains in the crystalline region of this polymer begin to rotate at about 20° C. This rotational transition has been clearly seen by the sudden change in the X-ray diffraction pattern, and it has been concluded that this is a first-order transition. The abrupt change in relaxation time spectrum in the author's experiment will be easily understood from this feature of the X-ray diagram. It must be considered that the start of rotation of polymer chains in the crystalline region affects the viscoelastic properties of this polymer, and changes the relaxation time spectrum. The difference in the natures of irregularities at 19 and 25° C. found in this study is thought to be a good support for

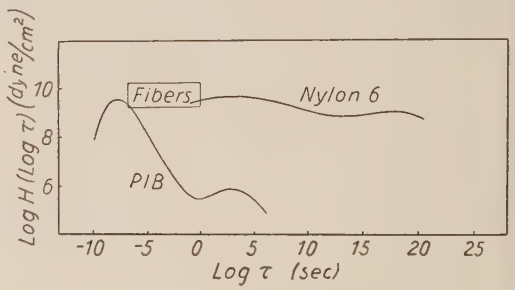


Fig. 34. Relaxation time spectrum of nylon 6 at 20° C. 0% relative humidity

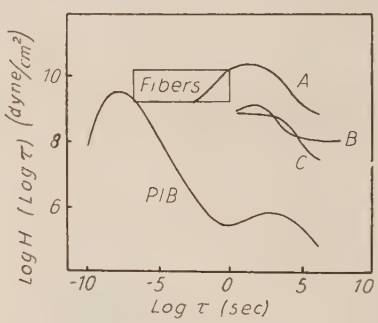


Fig. 35. Relaxation time spectra of three kinds of polyethylene at 20° C. *A*: Marlex 50, *B*: Alkathene, *C*: Hizex

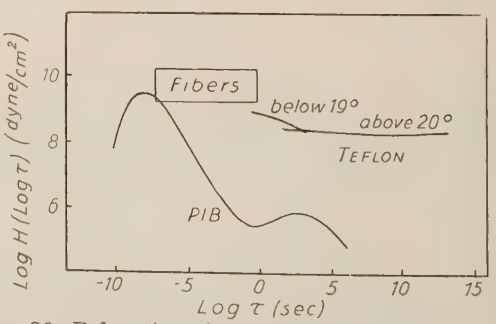


Fig. 36. Relaxation time spectra of polytetrafluoroethylene at 20° C. The spectra corresponding to the state below 19° C. are made to coincide with the state at the standard temperature (20° C.) by shifting it by the extrapolation of a_T to this temperature

ıe suggestion of *Bunn*, who considers that ıe transition at 20° C. is different in ıaracter from that at the higher tempera- ıre.

In addition to these conclusions, it must e mentioned that these experimental results ive a support to the possibility of application f time-temperature superposition principle) the rheological properties of crystalline olymers under appropriate experimental ɔnditions, except at their first-order transi- on point.

. Mechanical Relaxation Time Spectra of Crystalline High Polymers

As has been shown in the former chapter, ıe so-called relaxation master curves of olytrifluorochloroethylene (fig. 6), isotactic olypropylene (fig. 9), nylon 6 (fig. 17), three inds of polyethylene (figs. 19 and 23) and olytetrafluoroethylene (fig. 29) have been btained for fairly wide ranges on the time ɔale by the application of the time-tempera- ıre superposition method. Using the so- alled first-order approximation method (39) ıe relaxation time spectra of these crystal- ne polymers are determined from these elaxation master curves. These spectra are ıown in figs. 32, 33, 34, 35 and 36. They re shown in separate figures by such reasons ıat most of these curves are quite alike in ıape and value, and that overlapping makes ıem difficult to distinguish each other when ıey are written in one figure. Here, relaxa- on master curves of polytrifluorochloro- thylene and nylon 6 were obtained by the elaxation measurement of torsional stress. ccordingly, relaxation master curves of hese two polymers are expressed by the elaxation of shear modulus G, and for other hree polymers relaxation properties are xpressed by *Young*'s modulus E. For the alculation of relaxation time spectra, the hear modulus G is converted into the *Young*'s modulus E, by assuming $E = 3\,G$ ɔr the convenience of comparison of these pectra. Further, in each of these figures, he relaxation time spectrum of polyiso- utylene (5) is written as a representative of he amorphous polymers, and the square in hich the almost all relaxation time spectra f fibrous materials are reported to fall in 12) is also written for the purpose of omparison.

In figs. 37a, 38a, 39a, 40a and 30, the elation between *Ferry*'s reduction factors a_T nd $1/T$ are shown for these crystalline olymers, respectively. Differentiation of

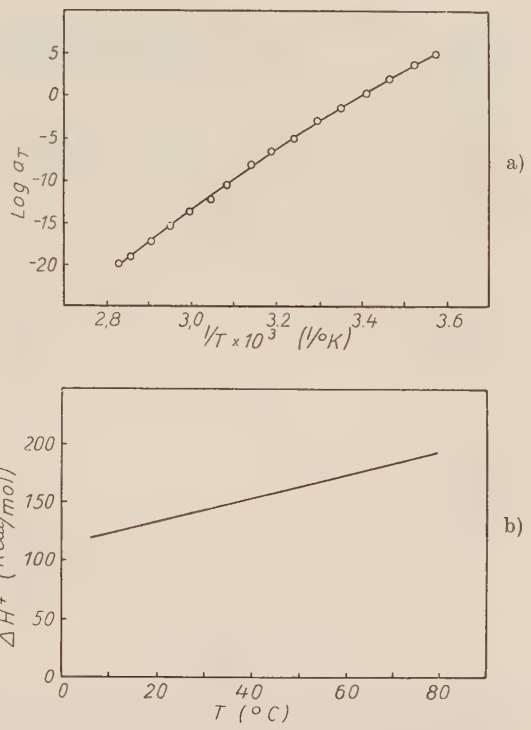


Fig. 37. (a) Relation between reduction factor a_T and temperature, and (b) Relation between apparent activation energy $\Delta H^{\neq}$ and temperature, for polytrifluorochloroethylene

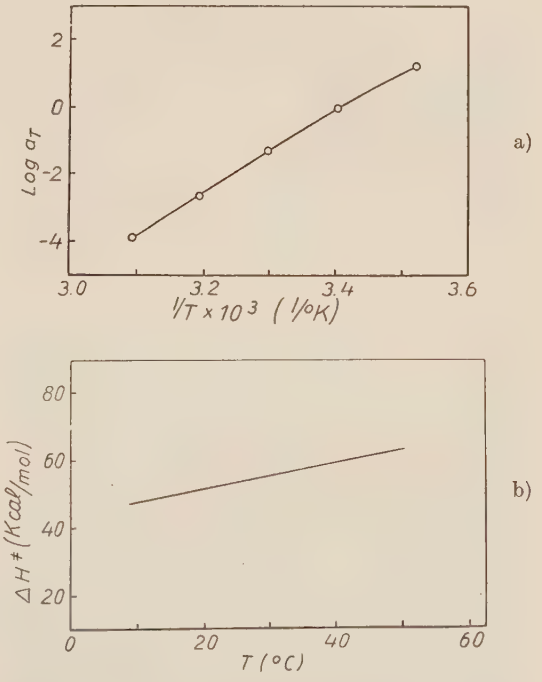
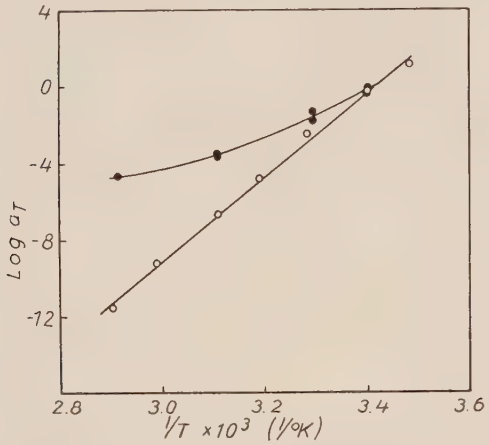


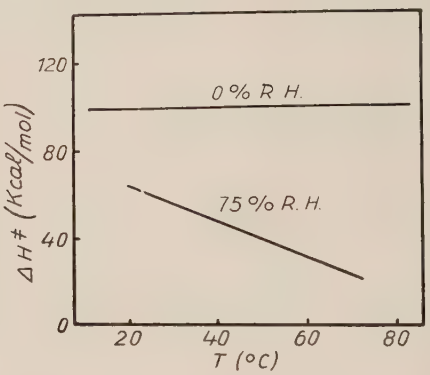
Fig. 38. (a) Relation between reduction factor a_T and temperature, and (b) Relation between apparent activation energy $\Delta H^{\neq}$ and temperature, for isotactic polypropylene

these curves with $1/T$, apparent energies of activation $\Delta H^{\ddagger}$ are obtained in relation with temperature. They are shown in figs. 37 b 38 b, 39 b, 40 b and 31.

Some of these results can be compared with those by the measurements carried out in other laboratories. Namely, there are some

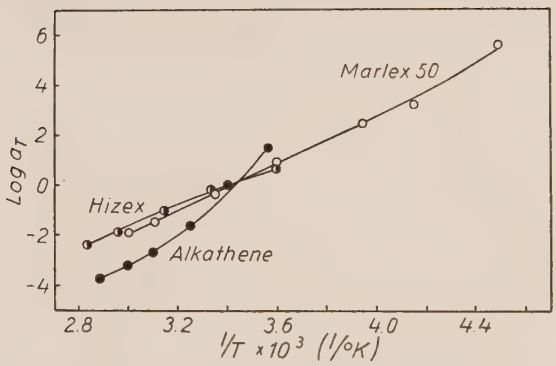


a)

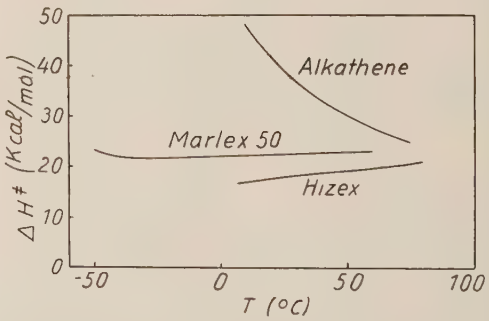


b)

Fig. 39. (a) Relation between reduction factor a_T and temperature, and (b) Relation between apparent activation energy $\Delta H^{\ddagger}$ and temperature, for nylon 6



a)



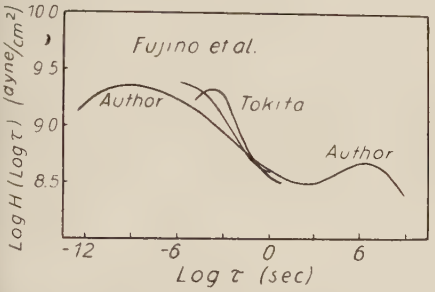
b)

Fig. 40. (a) Relations between reduction factor a_T and temperature, and (b) Relations between apparent activation energy $\Delta H^{\ddagger}$ and temperature, for three kinds of polyethylene

other measurements of the viscoelastic properties of polyamides. *Hammerle* and *Montgomery* (40) reported a measurement of stress relaxation of nylon 66 by torsional twisting. Although they did not give the relaxation time spectrum, it is supposed from their result that the spectrum is almost flat in the range between 10^1 and 10^4 seconds. *Fujino* and others (11) measured the viscoelastic behavior of various fibrous filaments by dynamical methods and found that in almost all filaments the spectra are in the range of 10^9 to 10^{10} dyne/cm^2 between the time scale of 10^0 and 10^7 seconds. As is seen in fig. 34, the relaxation time spectrum of nylon 6 determined by the author is considerably flat as compared with that of amorphous polymer just mentioned by *Hammerle* et al., and is in the square predicted by *Fujino* and his co-workers. It has been reported by *Fujino* et al. (12) and *Tokita* (13) that the shape of the relaxation time spectrum is sharply affected by treatments of the polymer. In fig. 41 two curves of relaxation time spectrum for nylon 6 under similar states are reproduced from their reports. The intensity values of these spectra are nearly in the same order of magnitude, and in part they are in good agreement. There are, however, some disagreements in the details of the relaxation time spectrum.

The exact reasons for these disagreements are not yet clear, but one of the probable reasons may be attributed to the fact that the methods of measurement are quite different. Both of *Fujino* et al. and *Tokita* used several types of vibrational method covering the

ll time scale range, from subsonic to ultrasonic equencies. They measured the real part of the complex ynamic modulus, and mechanical loss tangent, at ese frequencies. *Fujino* et al. calculated the spectrum om the imaginary part of the dynamic modulus by the -called *zeroth*-order approximation. *Tokita* obtained e spectrum from the real part of complex dynamic odulus by the use of the first-order approximation. n the other hand, the author obtained the spectrum y the reduced stress relaxation data by the use of st-order approximation, assuming $E = 3\,G$. From e standpoint of such considerations, these results e said to be in good agreement. The results obtained y *Fujino* et al., however, are limited to a fairly narrow me scale range, and it is impossible to compare these sults in further details.



ig. 41. Comparison of relaxation time spectra of ylon6 at 20° C., 75% relative humidity obtained by ie author, by *Fujino* and his co-workers and by *Tokita*

In addition to this, it may be said as a rinciple that the relaxation time spectrum hich is determined by measuring linear iscoelasticity has an overall ability of redicting various mechanical properties of ie respective polymeric material other than iose of non-linear character (41). Moreover, ie superposition principle gives the apparent nergy of activation or the exact temperature ependency of viscoelastic behavior. These wo basic data, i. e., the relaxation time pectrum which covers wide range on time cale at one temperature, and the relation etween the apparent activation energy and emperature, enable us to calculate various iscoelastic responses under arbitrary conitions of temperature and time (or freuency). This calculation is established for ie purpose of checking up the reliability nd accuracy of the relaxation time spectra f crystalline polymers obtained by the pplication of time-temperature superosition method. As an example the calculatd values of mechanical loss tangent tan δ of olytrifluorochloroethylene (42) will be reorted here. The reasons for selecting this olymer as an example are that its relaxation me spectrum has been determined by the pplication of purely simple time-temperaure superposition without such corrections of vertical translations of relaxation curves as occurred in cases of some other crystalline polymers and that its spectrum covers the widest range on time scale of all the crystalline polymers ever determined. Further still, this polymer has the advantage over others, being clarified its damping properties of free oscillations versus temperature relation by the reports of *Schmieder* and *Wolf* (36) and *Schulz* (37). To make the comparison easier, the mechanical loss tangent tan δ vs. temperature relation is calculated from the damping factor Λ reported by the above authors using the relation:

$$\tan \delta = \frac{\Lambda}{\pi} . \qquad [5]$$

To obtain the mechanical loss tangent from the relaxation time spectrum $H(\tau)$ and apparent activation energy $\Delta H^{\neq}$, the following definition shown in eq. [6] is used.

$$\frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} = \tan \delta(\omega) . \qquad [6]$$

Here, $E'(\omega)$ and $E''(\omega)$ mean the real and imaginary parts of the complex *Young*'s modulus at frequency ω, respectively. The real part of complex *Young*'s modulus $E'(\omega)$ can be calculated by an analytical formula proposed by *Catsiff* and *Tobolsky* (43), namely:

$$E'(\omega) = E_r(t) - \gamma(m) H(\ln t) , \qquad [7]$$

where $E_r(t)$ is the value of relaxation master curve, and the second term of the right hand side of this equation can be omitted because of its small numerical values in cases of crystalline polymers (less than 1% of the first term). By the so-called approximation of *zeroth* order, the imaginary part of the complex *Young*'s modulus $E''(\omega)$ is easily determined by:

$$H(\omega) = (2/\pi)\, E''(\omega) . \qquad [8]$$

Substitutions of eqs. [7] and [8] into [6] gives the values of mechanical loss tangents at an arbitrary frequency (or time) under one temperature. Introduction of temperature dependencies to relaxation master curve $E_r(t)$ in eq. [7] and to relaxation time spectrum $H(\tau)$ in eq. [8] gives the values of tan δ at arbitrary temperature and frequency. Fig. 42 shows the comparison of tan δ values determined by *Wolf* and *Schmieder*, and *Schulz* with those calculated by the method mentioned above, where the calculation of tan δ have been carried out at each temperatures for values of frequencies used by *Wolf* and *Schmieder* (12 – 3.3 Hz), and *Schulz* (0.9 – 0.1 Hz), respectively. Similar com-

parison was made about the relation between shear modulus and temperature, as shown in fig. 43. Both of these comparisons reveal that these curves are in good agreement within the limit of experimental errors, and are thought to give a solid ground to a conclusion that time-temperature superposition method is to be applicable to the

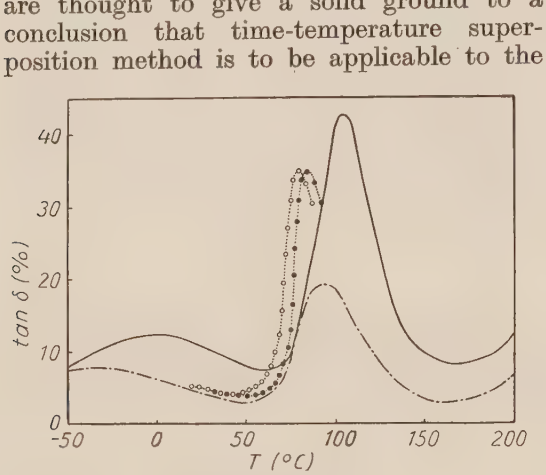


Fig. 42. Mechanical loss tangent tan δ vs. temperature relation for polytrifluorochloroethylene. Solid line, after *Schmieder* and *Wolf* (12 ~ 3.3 Hz.); broken line, after *Schulz* (0.9 ~ 0.1 Hz.); solid circles, calculated values for 12 ~ 3.3 Hz.; open circles, calculated values for 0.9 ~ 0.1 Hz.

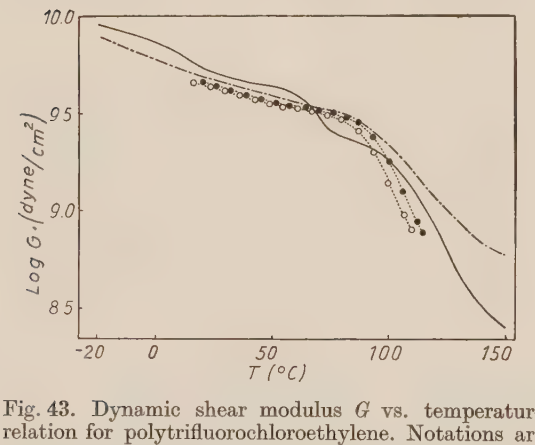


Fig. 43. Dynamic shear modulus G vs. temperature relation for polytrifluorochloroethylene. Notations are the same with those used in fig. 42

viscoelasticity of crystalline polymers with quite a reliable result. In addition to this, the correspondence of weak maximum and minimum observed in the relaxation time spectrum of polytrifluorochloroethylene (fig. 32) to the sharp maximum and minimum in the tan δ vs. temperature curve (fig. 42) gives an evidence that the weak undulations in the relaxation time spectrum have a palpable meaning in themselves instead of originating from something like experimental errors.

It is seen at the first sight of the figs. 32, 33, 34, 35 and 36 that all of the spectra of crystalline polymers determined hitherto have the common features of flat shape and high values in contrast to the well known "wedge-" and "box-type" distributions in the relaxation time spectra of amorphous polymers. It may be also concluded from the figs. 37b, 38b, 39b, 40b and 31 that the apparent activation energies of these crystalline polymers have generally high values in comparison with those of amorphous polymers except that of some kinds of polyethylene. Though the variety of polymers of spectra is not large nor is the temperature range where measurements are carried out broad enough, the flat shape and high values of relaxation time spectra, and large apparent energies of activation seem to be remarkable characters common to the viscoelasticity of crystalline polymers.

5. Relation between Structure and Viscoelasticity in Crystalline High Polymers

All of the relaxation time spectra of crystalline polymers shown in the former chapter have been obtained on the basis of relaxation curves measured in the linear range of viscoelasticity. Namely, the values of strain used in the relaxation measurement was always less than 1.5%. Such small values of deformation as necessary for the application of time-temperature superposition principle to the viscoelasticity of crystalline polymers seem to be suggesting as if the mechanical responses of only the amorphous part of crystalline polymers were being measured. Nevertheless, as mentioned in the former chapter, the relaxation time spectra of crystalline polymers determined under such small values of deformations show a common flat shape which distinctly differs from the shapes of those for amorphous polymers. Furthermore, it is found that in non-linear range of viscoelasticity of crystalline polymers, the shear modulus becomes smaller with increasing values of strains (Chapter 2). This fact is inconsistent with the anticipation that under the small values of strain only the amorphous part of the crystalline polymers is getting measured. The reasons for it is that, in such a case, the larger values of strain will introduce the cooperation of crystalline part of crystalline polymers (namely, the stiffer portion more than amorphous part showing higher values of shear modulus).

Such considerations led to the conclusion that the existence of crystalline part in the

ystalline polymers renders the nature of ıe amorphous part in crystalline polymers) have a different mechanical nature in)mparison with those of amorphous poly- ers. This conclusion seems to agree with ıe conception of the so-called "verspannt norphen" state proposed by *Schmieder* and *Volf* (36). There are, however, other ways of terpreting the character of viscoelasticity, ıch as the assumption of inherent stiffness molecular chain in crystalline polymers oposed by *Flory* and others (44).

In the present, however, there is no ıtisfactory theory which gives the exact terpretation of the mechanical properties crystalline high polymers. As for the xperimental works, it is *Tobolsky* and his)-worker that paved the way for the vestigations of the viscoelastic behaviors of ıe crystalline polymers. Their investigations ere based on the informations about the ıechanical properties of amorphous poly- ıers, most of which were obtained by the id of simple time-temperature super- osition principle. Through the relaxation ıeasurements of polytrifluorochloroethylene 9) and polyethylene (20), they reached conclusion that the simple time-tempera- ıre superposition (or so-called *Ferry*'s eduction) holding properly for amorphous olymers in the transition region is no more alid for these crystalline polymers, and resaw thein creasing importance of some ertical shifts of relaxation curves along the garithmic modulus (Log E) axis due to the ıange of structures and other factors as well s the translation along the logarithmic time Log t) axis for the superposition in crystal- ıe polymers.

It was revealed by the author and his co- orkers, however, that there are possibilities wide application of simple time-tempera- ıre superposition principle to the linear ınge of viscoelasticity of crystalline poly- ers provided that measurements be carried ıt under such appropriate conditions as to low no change in structure to occur. In case the measurement condition involving some ıanges in structure or in other factors, there ally occurs some necessity of vertical shifts ong the Log E axis, just as *Tobolsky* and s co-worker pointed out. If the changes in ıese factors are of simple kind, however, ıe relaxation curves will be exactly super- ıposed with appropriate translations along oth axes of Log E and Log t. Accordingly, far as the measurements carried out at ıe author's laboratory go, the time-temperature superposition for the visco- elasticity of crystalline polymers are divided into the following four cases.

Case 1: *Simple superposition*

Polytrifluorochloroethylene and isotactic polypropylene give examples of the simplest behavior. The relaxation master curves of these crystalline polymers may be composed exactly by the application of simple time-temperature superposition.

Case 2: *Superposition containing the vertical shift of relaxation curves due to the change in quantity of absorbed water*

It is found about nylon 6, that the simple time-temperature superposition is exactly applicable to the relaxation curves obtained at 0 and 75% relative humidities. Further- more, two relaxation master curves thus obtained at 0 and 75% relative humidities, respectively, may be superimposed by each other by shifting them appropriately also in vertical direction.

Case 3: *Superposition containing vertical shift of relaxation curves due to the change in the degree of crystallinity*

The relaxation curves of polyethylene are superimposed by the aid of vertical trans- lations. The value of degree of crystallinity is calculated from the translation along Log E axis which is necessary to compose relaxation master curves. And these values are found to be in good agreement with those obtained by dilatometric or other methods of determination.

Case 4: *Transition phenomena where super- position becomes invalid*

The superposition method is found to be entirely invalid at 19° C. of polytetrafluoro- ethylene. This failure in superposition is originated from the well known transition of this crystalline polymer at this temperature, where X-ray diffraction pattern makes a sudden change as the result of first-order transition of crystal form in the crystallites.

These facts suggest that the structural factors have the most important effect on the viscoelasticity of crystalline polymers. The theory of the mechanical properties of the crystalline polymers, therefore, should be constructed by relating it with the inter- molecular attraction force on one side and the flexibility (or stiffness) of molecular chains

on the other side. These two properties will also stand in close relation with the formation or growth of crystallites and the apparent activation energy of flow. Viscoelastic behaviors of the crystalline polymers seem to be interpreted quantitatively at least along this line. Namely, the common character of flat shaped relaxation time spectra of crystalline polymers, which is the reflection of more complicated mechanisms of the relaxation phenomena than in cases of amorphous polymers, will be attributed to the existence of crystallites induced from the strong intermolecular interaction between molecular chains. The difference in the character of the individual crystalline polymers predicted above, should be interpreted on the basis of the balancing of intermolecular forces between chains and the flexibility (or the stiffness) of the molecular chains themselves. Namely, polyethylene has the smallest apparent activation energy of flow reflecting the large flexibility and weak intermolecular forces. Such large mobility of molecules in polyethylene results in the rapid melting of crystallites with increases in temperature, and gives the downward translation of relaxation curves along the Log E axis. In nylon 6, the main part of the intermolecular forces is composed of hydrogen bonds between molecular chains. Accordingly, the absorption of water molecules which weakens this force, give the similar effects to the decrease of crystallites in the case of polyethylene, and pushes down the relaxation curves. In polytrifluorochloroethylene and isotactic polypropylene, in which the chain flexibility and intermolecular forces are thought to be well balanced, there occurs no increase or decrease in crystallinity nor melt of crystallites in the limited range of temperature. Thus the simple time-temperature superposition method is applicable to these crystalline polymers to a fairly wide extent. In polytetrafluoroethylene, which has the most stiff molecular chain, the properties are strongly affected by the nature of the crystallites themselves. At 20° C., where the first order transition in crystal structure of crystallites of this substance takes place, the relaxation mechanisms are entirely altered, and the time-temperature superposition method becomes quite impossible.

6. Conclusions

As the result of this series of experiments on the stress relaxation of crystalline polymers, the author has led to the followi conclusions, namely:

1. The time-temperature superpositi principle has a possibility of wide applicati also to the viscoelasticity of the crystalli polymers.

2. For the application of such sup position principle, measurements must fu the conditions as follows:

a) All measurements have to be carri out in the range of linear viscoelasticity.

b) The specimens should be well pr conditioned to avoid irregular gradu changes of its structural properties duri the course of measurements.

c) Measurements are prefered to be ma in such temperature range that no chan in its degree of crystallinity or in oth structural properties takes place.

3. Even in the case of polyethylene th inevitably suffers the change of crystallinit the relaxation master curve may be obtaine by means of the extended form of the tim temperature superposition principle. In suc an occasion as this, the translations relaxation curves along the vertical (Log H axis become very important.

4. The limit of strain, where the visc elasticity can be approximated as linear extremely narrow in cases of crystalli polymers. The upper limit of this range estimated as around 1.5%.

5. The relaxation time spectra determine for these crystalline polymers seem to hav commonly the features of flat shapes and hig values, which differ from the common feature of the spectra of the amorphous polymers.

6. These common features of the relaxatio time spectra of the crystalline polymers ar expected to be interpreted in relation wit the properties of the structural factors of th crystalline polymers.

The viscoelastic properties of crystallin polymers have been thus summarized b the aid of the time-temperature super position principle. Even though these approa ches were all restricted to phenomenologica observations, the author believes that hi success in the determination of the relaxatio time spectra of several crystalline polymer over wide range of time scale through thi series of systematic measurements, and i the application of time-temperature super position principle to the viscoelasticity c crystalline polymers may serve as a startin point for future studies on the mechanica properties of crystalline polymers.

cknowledgement

The author wishes to express his cordial anks to Mr. *Tatsuya Yoshitomi* and Mr. *atsuro Takemoto* for their co-operations in ie working out of the problem. He is much debted to all of the members of the eologists' group in Kyushu University, pecially to Dr. *Tetuo Takemura*, for their luable suggestions and stimulating dis-assions in carrying out this series of experi-ents. He is thankful to Prof. *Kiiti Kosiyama* r his encouragement, and is also grateful Prof. *Hideo Akamatsu* of University of okyo for his consistent attention to this ork.

Summary

As a result of the measurements of stress relaxations isotropic polytrifluorochloroethylene, it has been und that in crystalline polymers the linear range of scoelasticity is limited to the strain values of less than out 1.5%.

By the precise measurements of stress relaxation on lytrifluorochloroethylene, isotactic polypropylene, lytetrafluoroethylene and nylon 6, at several different mperatures, it has been revealed that the simple time-mperature superposition method is also available for e viscoelastic behaviors of these crystalline polymers, nder several conditions. These conditions are, linear nge of viscoelasticity, thoroughly preconditioned ecimen and proper range of measuring temperature.

For the relaxation curves of polyethylene, some rtical translations along $\log E$ axis are necessary superimpose them. Such vertical translations can related with changes in the degree of crystallinity by e aid of extended principle of time-temperature perposition. The values of degree of crystallinity of lyethylene thus derived by the rheological method owed a good agreement with those calculated from latometric data.

As a result, relaxation time spectra of several ystalline polymers were obtained over a wide range time scale. The relaxation time spectra of crystalline lymers seem to have some common features. On the sis of these common features of relaxation time ectra, and of the individual viscoelastic character of ese materials, it is suggested that the viscoelastic operties of the crystalline polymers will be interpreted relation with several structural factors of these aterials.

Zusammenfassung

Aus Messungen der Spannungsrelaxation an iso-opem Polytrifluorochloräthylen wird gefunden, daß r lineare Bereich der Viskoelastizität von kristallinen lymeren hinsichtlich der Deformation auf Bereiche einer als etwa 1.5% begrenzt ist.

Durch genaue Messungen der Spannungsrelaxation n Polytrifluorochloräthylen, isotaktischem Poly-opylen, Polytetrafluoräthylen und Nylon 6 bei ver-hiedenen Temperaturen läßt sich zeigen, daß die ein-che Zeit-Temperatur-Superpositions-Methode auch für ie viskoelastischen Eigenschaften dieser kristallinen olymeren unter besonderen Bedingungen verwendbar t. Diese Bedingungen sind: linearer Bereich der Visko-astizität, geeignet vorbehandelte Probestücke und eeigneter Bereich der Meßtemperaturen.

Eine gewisse senkrechte Verschiebung entlang der $\log E$-Achse ist notwendig, um die Relaxationskurven des Polyäthylen zu überlagern. Mit Hilfe eines erweiterten Prinzips der Zeit-Temperatur-Verschiebung können die senkrechten Verschiebungen in Beziehung mit der Änderung des Kristallisationsgrades gebracht werden. Die Werte des Kristallisationsgrades von Polyäthylen, die durch diese rheologische Methode erhalten werden, besitzen genügende Übereinstimmung mit den aus dilatometrischen Daten gewonnenen Werten.

Als Ergebnis werden die Relaxationszeit-Spektren einiger kristalliner Polymeren für einen breiten Zeitskalenbereich gewonnen. Die Relaxationszeit-Spektren dieser kristallinen Polymere scheinen ein allgemeines Verhalten anzudeuten. Auf Grund dieser Eigenschaft der Relaxationszeit-Spektren und der individuellen viskoelastischen Eigenschaften dieser Substanzen wird vorgeschlagen, daß das viskoelastische Verhalten der kristallinen Polymeren aus einigen strukturellen Faktoren dieser Materialien erklärt werden können.

References

1) *Leaderman, H.*, Ann. Rev. Phys. Chem. **9**, 179 (1958).

2) *Leaderman, H.*, Elastic and Creep Properties of Filamentous and other High Polymers (Washington D. C., 1943).

3) *Tobolsky, A. V.* and *R. D. Andrews*, J. Chem. Phys. **11**, 125 (1943); *Andrews, R. D., N. Hofman-Bang* and *A. V. Tobolsky*, J. Polymer Sci. **3**, 669 (1948).

4) *Ferry, J. D.*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3746 (1950).

5) *Marvin, R. S.*, Proc. 2nd Intern. Congr. Rheol. p. 156 (London 1954).

6) *Tobolsky, A. V.*, J. Appl. Phys. **27**, 425 (1956).

7) *Rouse, P. E.*, J. Chem. Phys. **21**, 1272 (1953).

8) *Bueche, F.*, J. Chem. Phys. **22**, 603 (1954).

9) *Tobolsky, A. V.* and *R. D. Andrews*, J. Chem. Phys. **13**, 3 (1955).

10) *Staverman, A. J.* and *F. Schwarzl*, in: Die Physik der Hochpolymeren **4**, 126 (*H. A. Stuart*, Ed.) (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).

11) *Fujino, K., H. Kawai* and *T. Horino*, Textile Res. J. **25**, 722 (1955).

12) *Fujino, K., H. Kawai, T. Horino* and *K. Miyamoto*, Textile Res. J. **26**, 852 (1956).

13) *Tokita, N.*, J. Polymer Sci. **20**, 515 (1956).

14) *Van Holde, K.*, J. Polymer Sci. **24**, 417 (1957).

15) *Meredith, R.*, J. Textile Inst. **45**, T438 (1954).

16) *Nagamatsu, K.* and *T. Yoshitomi*, J. Colloid Sci. **14**, 377 (1959).

17) *Yoshitomi, T., K. Nagamatsu* and *K. Kosiyama*, J. Polymer Sci. **27**, 235 (1958).

18) *Nagamatsu, K., T. Yoshitomi* and *T. Takemoto*, J. Colloid Sci. **13**, 257 (1958).

19) *Tobolsky, A. V.* and *J. R. McLoughlin*, J. Phys. Chem. **59**, 989 (1955).

20) *Catsiff, E., A. V. Tobolsky* and *J. Offenbach*, J. Colloid Sci. **11**, 48 (1956).

21) *Hoffman, J. D.* and *J. J. Weeks*, J. Res. Natl. Bureau Stds. **60**, 465 (1958).

22) *Catsiff, E.* and *A. V. Tobolsky*, ONR Technical Report RLT – 19 (1956).

23) *Nagamatsu, K., H. Sasaki* and *T. Yoshitomi*, Technol. Repts. Kyushu Univ. **32**, 1 (1959).

24) *Leaderman, H.*, Ind. Eng. Chem. **35**, 374 (1943).

25) *Hoshino, K.* and *H. Yumoto*, J. Chem. Soc. Japan **70**, 104 (1949).

26) *Yoshitomi. T., K. Nagamatsu* and *K. Kosiyama*, Technol. Repts. Kyushu Univ. **27**, 191 (1955).

27) *Catsiff, E., T. Alfrey* and *M. T. O'Shaunessy*, Textile Res. J. **23**, 808 (1953).

28) *Van der Vogt, A. K.*, in: Die Physik der Hochpolymeren **4**, 479 (*H. A. Stuart*, Ed.) (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).
29) *Takemura, T.*, J. Polymer Sci. **38**, 471 (1959).
30) *Nagamatsu, K., T. Takemura, T. Yoshitomi* and *T. Takemo*, J. Polymer Sci. **33**, 515 (1958).
31) *Bekkedahl, N.*, J. Res. Natl. Bureau Stds. **42**, 145 (1949).
32) *Nielsen, L. E.*, J. Appl. Phys. **25**, 1209 (1954).
33) *Collins, R. L.*, J. Polymer Sci. **27**, 75 (1958).
34) *Catsiff, E.* and *A. V. Tobolsky*, J. Appl. Phys. **25**, 1092 (1954); *Bueche, F.*, J. Appl. Phys. **26**, 738 (1955).
35) *Quinn, F. A., P. E. Roberts* and *R. N. Work*, J. Appl. Phys. **22**, 1085 (1951); *Smith, J. A. S.*, Discussion Faraday Soc., No. 19, p. 207 (1955).
36) *Schmieder, K.* and *K. Wolf*, Kolloid-Z. **134**, 14 (1953).
37) *Schulz, A. K.*, J. chim. Phys. **53**, 933 (1956).
38) *Bunn, C. W.* and *E. R. Howells*, Nature **17** 549 (1955).
39) *Andrews, R. D.*, Ind. Eng. Chem. **44**, 707 (1952)
40) *Hammerle, W. G.* and *D. J. Montgomery*, Textil Res. J. **23**, 595 (1953).
41) *Gross, B.*, Mathematical Structures of Theorie of Viscoelasticity (Paris 1953).
42) *Nagamatsu, K.*, Progr. Theor. Phys. Supplemen **10**, 73 (1959).
43) *Catsiff, E.* and *A. V. Tobolsky*, J. Colloid Sci. **1** 375 (1955).
44) *Flory, P. J.*, Proc. Roy. Soc. A **234**, 60 (1956).

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Über die Druckabhängigkeit der elastischen Moduln von Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) bei Raumtemperatur

Von Johannes Gieleßen und Jan Koppelmann (Braunschweig)

Mit 9 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 29. März 1960

Für die molekulare Deutung des elastischen Verhaltens von Kunststoffen ist neben der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit auch die Druckabhängigkeit der elastischen Moduln von besonderem Interesse. Im folgenden wird daher über Messungen der Druckabhängigkeit der Longitudinal- und der Transversalwellengeschwindigkeit von Polymethacrylsäuremethylester (PMMA)[1]) bei einer Frequenz von 4 MHz und über Messungen des statischen Kompressionsmoduls berichtet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur (20 °C) durchgeführt.

Meßeinrichtung

Die Untersuchungen wurden in einer mit Paraffinöl DAB 6 gefüllten Hochdruckkammer mit einem Innendurchmesser von 70 mm und einer Nutzlänge von 180 mm vorgenommen. Diese Kammer war über Hochdrucknadelventile (1) an eine Hochdruckerzeugungsanlage (2) angeschlossen. Für die Druckmessung in der Kammer wurde ein Manganinwiderstandsmanometer mit einem Widerstand von etwa 10 Ohm in Verbindung mit einem *Diesselhorst*schen Kompensator (3) benutzt. Jede der elektrischen Durchführungen für das Manometer und für den Ultraschallquarz war als selbstdichtender Konus (4, 5) ausgeführt.

Für die Schallgeschwindigkeitsmessungen stand ein handelsübliches Ultraschall-Impulsecho-Gerät[2]) zur Verfügung. Abb. 1 zeigt schematisch die Meßanordnung. Ein Impulsgenerator *IG* erzeugt in periodischer Folge Hochfrequenzimpulse mit einer Dauer von wenigen Schwingungen. Diese Schwingungsimpulse werden den beiden Ultraschallquarzen *Q* zugeführt und als Schallimpulse abgestrahlt. Während der eine Schallimpuls die Wasservergleichsstrecke H_2O durchläuft und vom Reflektor *R* zurückgeworfen wird, wird der andere Impuls in der aus zwei Aluminiumzylindern *Al* und der Kunststoffprobe *Pr* zusammengesetzten Prüfstrecke hin und her reflektiert. Die zurückkehrenden Echos werden von den Schwingquarzen *Q* wieder empfangen und über den Verstärker *V* einem Oszillographen zugeleitet, dessen Kippfrequenz mit der Impulsfrequenz

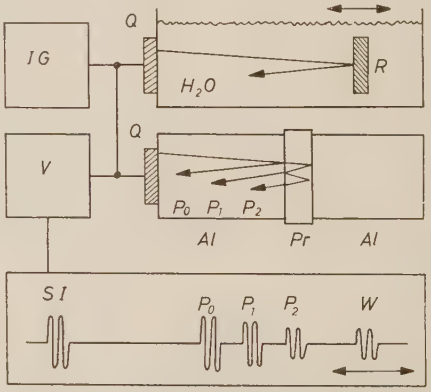


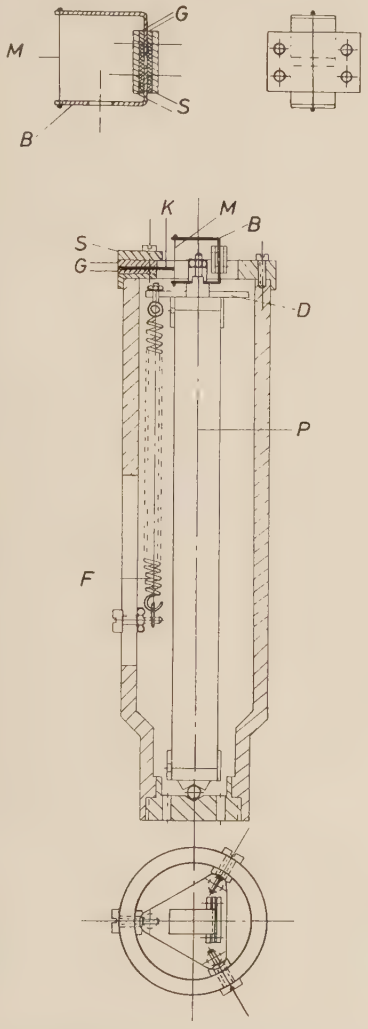
Abb. 1. Schema der Schallgeschwindigkeitsmessung. *IG* = Impulsgenerator, *Q* = Schwingquarz, H_2O = Wasservergleichsstrecke, *R* = Reflektor, *Al* = Aluminiumzylinder, *Pr* = Kunststoffprobe, *V* = Verstärker, *SI* = Sendeimpuls, P_0, P_1, P_2 = Echos der Probe, *W* = Wasserecho

synchronisiert ist. Auf dem Bildschirm erscheinen daher nacheinander als stehendes Bild der Sendeimpuls *SI*, das Echo P_0 von der Probenvorderfläche, das Echo P_1, das die Probe einmal, und das Echo P_2, das die Probe zweimal durchlaufen hat, sowie das Reflektorecho *W* der Wasservergleichsstrecke.

[1]) Plexiglas M 222, von der Fa. Röhm & Haas, Darmstadt, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

[2]) USIP 9 mit Interferometer, Fa. Dr. J. u. H. Krautkrämer, Köln.

Durch Verschieben des Reflektors mit einer Meßndel läßt sich das Echo W nacheinander mit den hos P_2 und P_1 zur Interferenz bringen. Aus der Verhiebung des Reflektors, der bekannten Schallgeschwingkeit in Wasser und der Probendicke kann die Schallschwindigkeit im Kunststoff berechnet werden. In eser Rechnung muß die Abnahme der Probendicke t steigendem Druck berücksichtigt werden.



ob. 2. Stahlpiezometer. B = Zweiteiliger, in der Mitte olierter Spannbügel, M = Manganinmeßdraht, = Glimmer, S = Stahlscheiben, K = isolierter, tstehender Kontakt, F = Feder, P = Probestab D = Druckplatte

Diese Dickenänderung läßt sich jedoch nicht aus m durch Ultraschallmessungen (siehe Formel 1, 2, 3) i 4 MHz bestimmten Kompressionsmodul berechnen, der Kompressionsmodul in Kunststoffen infolge von elaxationserscheinungen eine von der Beanspruchungsit abhängige Größe ist. Daher ergibt sich die Änderung r Probendicke mit dem Druck nur aus dem statischen ompressionsmodul, gemessen bei Beanspruchungsiten, die den bei den Schallgeschwindigkeitsmessunn unter Druck verwendeten Zeiten vergleichbar sein üssen.

Der statische Kompressionsmodul wurde mit einem in Abb. 2 dargestellten, nach der Schleifdrahtmethode (2) arbeitenden Piezometer bestimmt. Ein Probestab steht unten auf einer mit einem Kugelgelenk versehenen Grundplatte und wird mit einer oben aufgesetzten Platte durch drei schwache Federn in seiner senkrechten Lage gehalten. Auf der oberen Platte ist ein in der Mitte durch Glimmerplättchen elektrisch isolierter Spannbügel aus Manganinblech befestigt, in den ein 0,3 mm starker Meßdraht aus Manganin eingespannt ist.

Bei einer Längenänderung der Probe durch Änderung des hydrostatischen Druckes gleitet der Meßdraht an einem feststehenden, ebenfalls durch Glimmerplättchen isolierten Manganinkontakt vorbei. Durch geeignetes Spannen der drei Federn läßt sich der Kontaktdruck passend einregulieren. Der elektrische Widerstand des Drahtes zwischen einem Ende und dem feststehenden Kontakt wird durch Potentialmessungen mit einem *Diesselhorst*schen Kompensator bestimmt. Bei der Berechnung der Längenänderung der Probe aus der ermittelten Widerstandsänderung muß die Änderung des spezifischen Widerstandes des Manganindrahtes durch den hydrostatischen Druck als Korrektur berücksichtigt werden. Zusätzliche Änderungen des spezifischen Widerstandes durch Änderungen der Zugspannung im Meßdraht bei Temperatur- und Druckschwankungen können nicht auftreten, da Spannbügel und Draht aus dem gleichen Material bestehen.

Vor dem Einbau in die Hochdruckkammer wurde die Meßgenauigkeit des Piezometers überprüft, indem mit einer besonderen Vorrichtung ein Probestab am unteren Ende meßbar verschoben wurde. Diese Verschiebungen wurden zusätzlich am oberen Bügelende optisch bestimmt. Zwischen den so zur Kalibrierung des Piezometers vorgenommenen Längenänderungen und den Widerstandsänderungen besteht ein linearer Zusammenhang. Die Einzelwerte im Aufwärts- und Abwärtsgang unterscheiden sich nur so wenig voneinander, daß die bei den folgenden Messungen beschriebenen Abweichungen zwischen den Meßkurven bei steigendem und bei fallendem Druck eindeutig auf die Volumenrelaxation zurückgeführt werden können (siehe Abschn. Meßergebnisse).

Wegen der sehr viel größeren Kompressibilität des Kunststoffes geht die Kompressibilität des aus Eisen gefertigten Piezometers nur als kleine Korrekturgröße in die Messung der Längenänderung des Kunststoffes ein. Durch einen Vorversuch mit einem Probestab aus Armcoeisen wurde sichergestellt, daß der bekannte Kompressibilitätswert des Armcoeisens auch für das Piezometer benutzt werden konnte.

Alle Kunststoffproben wurden vor Beginn der Messungen durch zweistündiges Erwärmen auf 125° C und anschließendes langsames Abkühlen getempert.

Meßergebnisse

Bekanntlich besitzen hochpolymere Stoffe neben der Scherviskosität auch eine Volumenviskosität, die sich bei der Messung der Längenänderung mit steigendem und wieder auf den Anfangswert fallenden Druck in einer Volumennachwirkung (Hysterese, siehe z. B. Abb. 4 und Abb. 5) äußert. Um die Größenordnung dieses Effektes abzuschätzen, wurde zunächst bei einem Überdruck von 1000 kp/cm² die Zeitabhängigkeit der Längenänderung eines Probestabes bei Einwirkung eines konstanten Druckes untersucht. Abb. 3

zeigt das Ergebnis. Hieraus ergibt sich für eine Druckeinwirkung von 1 Stunde ein Kompressionsmodul von $4{,}4 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² und für eine Druckeinwirkung von 72 Stunden ein Kompressionsmodul von $4{,}1 \cdot 10^{10}$ dyn/cm².

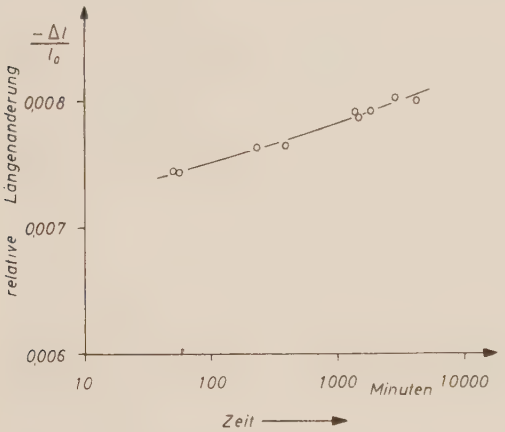


Abb. 3. Relative Längenänderung einer PMMA-Stabes unter einem konstanten allseitigen Druck von 1000 kp/cm² als Funktion der Zeit

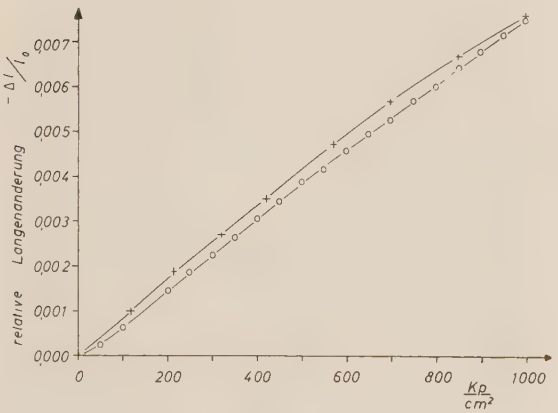


Abb. 4. Relative Längenänderung eines PMMA-Stabes unter allseitigem Druck bis 1000 kp/cm². ○ = Steigender, + = fallender Druck

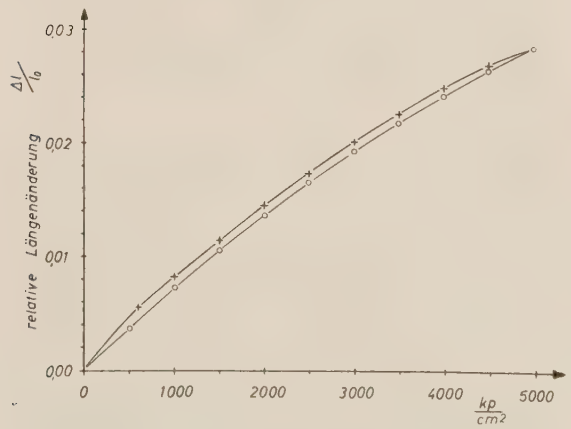


Abb. 5. Relative Längenänderung eines PMMA-Stabes unter allseitigem Druck bis 5000 kp/cm². ○ = Steigender + = fallender Druck

Diese Werte stimmen mit dem von *Heydemann* (6) bei 1 kHz gemessenen dynamischen Kompressionsmodul ($4{,}5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm²) recht gut überein. Während jedoch *Heydemann* bei Frequenzen zwischen 0,1 Hz und 10 kHz innerhalb der von ihm angegebenen Meßunsicherheit von $\pm$ 1% keine Relaxationserscheinung beobachten kann, zeigen die hier bei höheren Drucken und längeren Beanspruchungszeiten durchgeführten Messungen deutlich eine Relaxationserscheinung an, die außerhalb der Meßfehlergrenzen liegt.

Abgesehen von dem theoretischen Interesse, das mit solch einer Volumenrelaxation verbunden ist, reicht dieser Effekt zwar aus, um die Unterschiede zwischen den bei steigendem und fallendem Druck erhaltenen Meßpunkten der Abb. 4 bis 7 zu erklären. Wegen der sehr viel größeren Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und der Probenabmessungen vom Druck ist jedoch der Einfluß der Volumenrelaxation auf das Ergebnis dieser Messungen gering.

Abb. 4 zeigt die relative Längenänderung eines Probestabes von 117 mm Länge bei in Intervallen von 50 kp/cm² steigendem und bei fallendem Druck innerhalb eines Druckbereiches bis 1000 kp/cm². In Abb. 5 ist die relative Längenänderung des gleichen Stabes bei Druckänderungen von jeweils 500 kp/cm² innerhalb eines Druckbereiches bis 5000 kp/cm² wiedergegeben. Vor jeder Längenmessung wurde eine Wartezeit von 20 min eingehalten, um den Ausgleich der mit der Druckänderung verbundenen Temperaturänderung in der Druckkammer abzuwarten.

Es sei besonders vermerkt, daß bei beiden Meßreihen nach dem Durchlaufen der durch die Volumennachwirkung hervorgerufenen Hysteresisschleife nach dem Erreichen des Ausgangspunktes (Überdruck $p = 0$) keine nennenswerte bleibende Längenänderung des Probestabes festgestellt wurde. Da die Gesamtversuchszeiten der Messungen in Abb. 4 und Abb. 5 etwa gleich sind, ergibt sich aus den größeren Abweichungen zwischen den Meßpunkten bei steigendem und bei fallendem Druck in Abb. 5, daß der Volumenrelaxationseffekt wahrscheinlich von der Höhe des einwirkenden Druckes abhängt. Wie bereits oben erwähnt, ist dieser Effekt wegen seiner relativ geringen Größe für die weiteren Betrachtungen von untergeordneter Bedeutung, so daß eingehende Untersuchungen der Volumenrelaxation einer besonderen Arbeit überlassen werden können.

Abb. 6 gibt die Druckabhängigkeit der Longitudinalwellengeschwindigkeit und Abb. 7 die der Transversalwellengeschwindigkeit an. Hierbei ist die Änderung der Probendicke mit dem Druck als Korrektur berücksichtigt. Wie bei den anderen Messungen wurde auch vor jeder Schallgeschwindigkeitsmessung der Ausgleich der mit der Druckänderung in der Kammer verbundenen

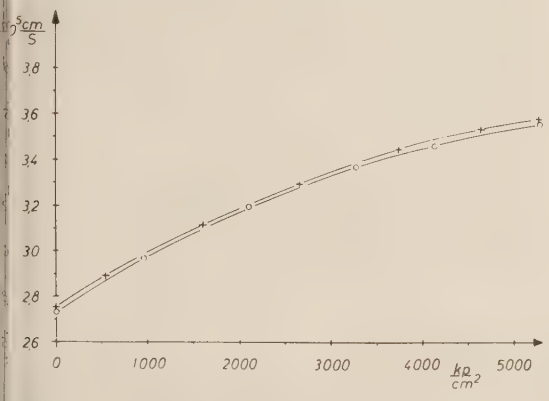


Abb. 6. Longitudinalwellengeschwindigkeit in PMMA als Funktion des Druckes bei einer Frequenz von 4 MHz. ○ = Steigender, + = fallender Druck

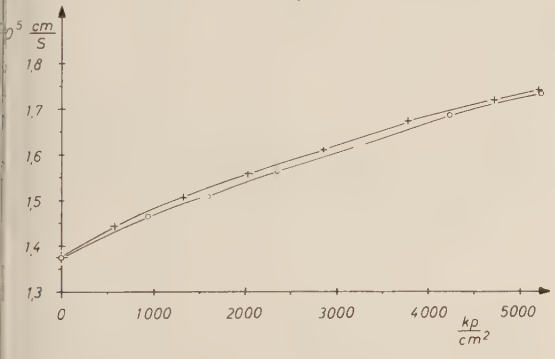


Abb. 7. Transversalwellengeschwindigkeit in PMMA als Funktion des Druckes bei einer Frequenz von 4 MHz. ○ = Steigender, + = fallender Druck

Temperaturänderung abgewartet. Die zeitliche Folge der einzelnen Meßpunkte betrug etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde bei einer jeweiligen Druckänderung von etwa 1000 kp/cm². Zwischen Auf- und Abwärtsgang wurde im Gegensatz zu den Messungen der Längenänderung der Druck etwa 15 Stunden auf dem höchsten Wert gehalten, um auf diese Weise noch eine zusätzliche Information über den Einfluß der Volumenrelaxation auf die Schallgeschwindigkeit zu erhalten. Dieser Einfluß ist wieder deutlich an den Abweichungen zwischen den bei steigendem und bei fallendem Druck gemessenen Kurven zu erkennen. Innerhalb der Meßfehlergrenzen für die Schallgeschwindigkeit von etwa $\pm$ 1% wird auch hier nach mehrstündigem Warten der Ausgangswert der Schallgeschwindigkeit für den Überdruck $p = 0$ wieder erreicht. Gemessen an der Gesamtänderung der Schallgeschwindigkeiten ist der Einfluß der Volumenrelaxation nur gering, so daß für die nachfolgende Berechnung der elasti-

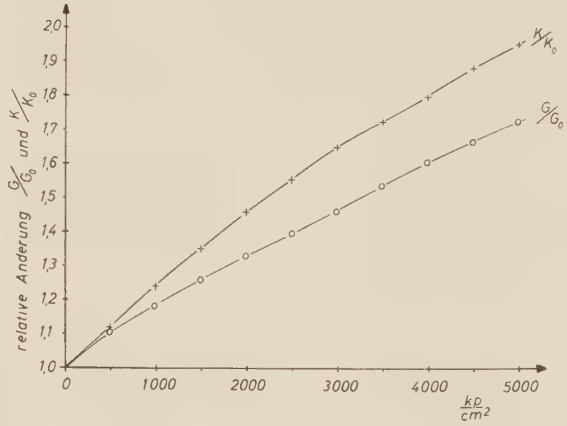


Abb. 8. Relative Änderung des aus den Ultraschallmessungen berechneten dynamischen Schubmoduls G und des dynamischen Kompressionsmoduls K als Funktion des Druckes

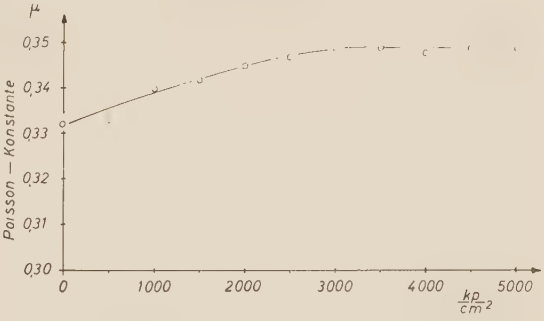


Abb. 9. Abhängigkeit der aus den Ultraschallmessungen berechneten *Poisson*-Konstante vom Druck

schen Moduln in guter Näherung der Mittelwert zwischen Auf- und Abwärtsgang benutzt werden kann.

Nach den bekannten Formeln der Elastizitätstheorie erhält man für den Überdruck $p = 0$ aus der Dichte ϱ (1,18 g/cm³), der Longitudinalwellengeschwindigkeit c_{long} und der Transversalwellengeschwindigkeit c_{tr} den dynamischen Longitudinalwellenmodul L, den dynamischen Kompressionsmodul K und den dynamischen Schubmodul G:

$$L = \varrho\, c_{long}^2 = 8{,}9 \cdot 10^{10} \pm 0{,}2 \cdot 10^{10}\ \text{dyn/cm}^2 \quad [1]$$

$$G = \varrho\, c_{tr}^2 = 2{,}2 \cdot 10^{10} \pm 0{,}1 \cdot 10^{10}\ \text{dyn/cm}^2 \quad [2]$$

$$K = L - 4/3\, G = 5{,}9 \cdot 10^{10} \pm 0{,}2 \cdot 10^{10}\ \text{dyn/cm}^2. \quad [3]$$

Die relativen Änderungen der Moduln G und K als Funktion des Druckes sind in Abb. 8 angegeben. In Übereinstimmung mit Messungen von *Hughes* und *Kelly* an Polystyrol (7) ergibt sich, daß mit steigendem Druck die relative Zunahme des Kompressionsmoduls größer ist als die des Schubmoduls.

Berechnet man die *Poisson*-Konstante μ nach der Formel

$$\mu = (L/G - 2)/(2\,L/G - 2)\,, \qquad [4]$$

so erhält man den in Abb. 9 wiedergegebenen Verlauf.

Abschließend danken die Verfasser Fräulein *E. Studt*, den Herren *G. Noack*, *G. Schoppa* und *O. Radicke* sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Zusammenfassung

Bei einer Frequenz von 4 MHz werden die Longitudinal- und die Transversalwellengeschwindigkeit von Polymethacrylsäuremethylester unter allseitigem Druck bis zu 5000 kp/cm² gemessen und daraus die dynamischen elastischen Moduln berechnet. Außerdem wird die isotherme Kompressibilität mit einem statischen Verfahren bestimmt.

Schrifttum

1) *v. Angerer-Ebert*, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, 12. Auflage, S. 132 (Braunschweig 1959).
2) *Bridgman, P. W.*, The Physics of High Pressure (London 1952).
3) *Kohlrausch*, Praktische Physik, 20. Auflage, Bd. 2, S. 63 (Stuttgart 1956).
4) *Ebert, H.* u. *J. Gieleßen*, Ann. Phys. (6) **1**. 229 (1947).
5) *Gieleßen, J.* u. *v. Klitzing, H. K.* Z. Phys. **145**, 151 (1956).
6) *Heydemann, P.*, Acustica **9**, 446 (1959).
7) *Hughes, D. S.* u. *J. L. Kelly*, Phys. Rev. **92**, 1145 (1953).

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Röntgenographische Untersuchungen über das Schmelz- und Kristallisationsverhalten vom Polyterephthalsäureglykolester (PTGE)

Von H. G. Kilian, H. Halboth und E. Jenckel†

Mit 12 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 22. April 1960)

1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird das Kristallisations- und Schmelzverhalten vom hochpolymeren Polyterephthalsäureglykolester*) röntgenographisch verfolgt.

Die thermische Vorbehandlung wird dabei variiert. Diese Untersuchungen am PTGE sind im Zusammenhang mit früheren Arbeiten ähnlicher Art an anderen Kunststoffen (1–6) von Interesse, da durch die spezifische Wechselwirkung der in die Kette eingebauten Benzolringe Besonderheiten im Kristallisations- und Schmelzverhalten zu erwarten sind.

2. Die Struktur des PTGE

Die ersten Röntgenuntersuchungen am PTGE stammen von *Astbury* und *Brown* (7).

Aus der Indizierung von über 40 Reflexen eines wohlorientierten Röntgen-Faserdiagramms wurden die Parameter der triklinen Elementarzelle wie folgt bestimmt: $a = 5{,}54$ Å, $b = 4{,}14$ Å, $c = 10{,}86$ Å, $\alpha = 107°\,5'$, $\beta = 112°\,24'$, $\gamma = 92°\,23'$. *Daubeny* und *Bunn* (8, 9) haben die Atomlagen in der Elementarzelle des PTGE nach der trial-and-error-Methode aus den relativen Intensitäten der Reflexe bestimmt und bei der Bestätigung dieses Ergebnisses durch dreidimensionale *Fourier*-

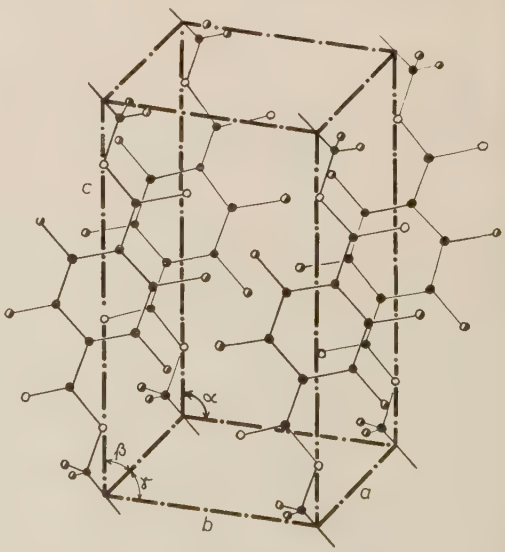
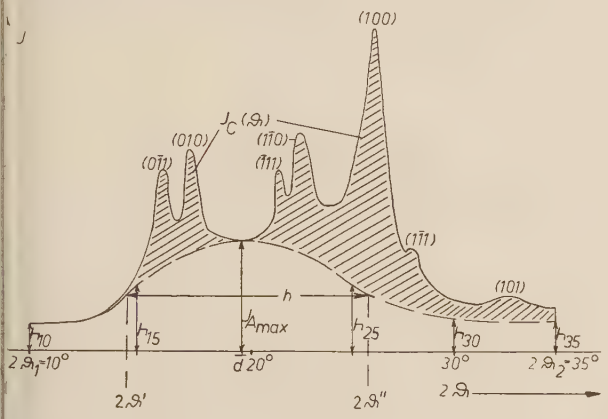


Abb. 1. Schematische Darstellung der triklinen Gitterzelle des PTGE nach *Bunn* (8, 9)
○ = O ◑ = H ● = C

*) Im folgenden wird für Polytherephthalsäureglykolester abgekürzt PTGE geschrieben.

nthese ebenfalls gefunden, daß das PTGE *trikline truktur* hat. Bei unseren Untersuchungen wurden die on *Daubeny* und *Bunn* angegebenen Gitterparameter ngrunde gelegt: $a = 4{,}56$ Å, $b = 5{,}95$ Å, $c = 10{,}75$ Å, $= 98{,}5°$, $\beta = 118°$, $\gamma = 112°$. Die Atomgruppen der ette liegen im Kristall fast komplanar (Abb. 1). Die ngegebene trikline Struktur entspricht bei Berücksichtigung der *van der Waals*schen Radien der Atome ner dichtesten Molekülpackung (10).

Zur Indizierung des Beugungsdiagramms Abb. 2) einer hochgetemperten (8 h bei 53° C) PTGE-Probe wurde das von *Kilian* 1) angegebene graphische Verfahren angewendet.



bb. 2. Beugungsbild einer hochgetemperten PTGE-Probe mit er Trennung in das „amorphe" und das kristalline Teilpektrum (kristallines Teilspektrum schraffiert). Die *Miller*hen Indizes (hkl) der Kristallinterferenzen sind angegeben. $\vartheta_1 \leqq 2\vartheta \leqq 2\vartheta_2$: untersuchter Spaktralbereich. – $2\vartheta' \leqq 2\vartheta \leqq 2\vartheta''$: urch die Halbwertsbreite h des amorphen Buckels festgelegter pektralbereich. – $\bar{d}$: Dem Maximum des amorphen Buckels ach der *Bragg*schen Gleichung zugeordneter Netzebenenabstand. – $h(2\vartheta) = H(2\vartheta) \cdot I_{max}$, $H(2\vartheta)$: relative Höhen, die aus em Beugungsbild einer abgeschreckten, vollkommen amorphen Probe ermittelt worden sind

Hierdurch konnten 5 der 7 im Spektralbereich von $\vartheta = 10°$ bis $2\vartheta = 35°$ auftretenden Interferenzen ndiziert werden, bei denen mindestens einer der *Miller*hen Indizes (hkl) verschwindet. Die nach dem graphihen Verfahren ermittelten Indizes sind durch die ollständige Indizierung des Spektrums rechnerisch

Tabelle 1

ie berechneten und dem Beugungsdiagramm entommenen Netzebenenabstände mit der Indizierung

(hkl)	d_{ber}	d_{exp}	(hkl)*)	d_{exp}**)
(101)	2.73	2,72	—	2,8
(1$\bar{1}$1)	3,21	3,21	—	—
(100)	3,47	3,40	(100)	3,4
(1$\bar{1}$0)	4,00	3,94	(1$\bar{1}$0)	4,1
($\bar{1}$11)	4,18	4,14	($\bar{1}$11)	
(010)	5,06	5,02	(010)	5,0
(0$\bar{1}$1)	5,40	5,46	(0$\bar{1}$1)	5,4

Die Netzebenenabstände sind in Å-Einheiten angegeben.

*) Nach *Keller* (11).
**) Nach *Zahn* (12).

genauer bestätigt worden. In der Tab. 1 sind die Indizes der Interferenzen und die zugehörigen errechneten (d_{ber}) und die aus dem Beugungsdiagramm ermittelten Netzebenenabstände (d_{exp}) aufgeführt.

3. Die aus dem Beugungsdiagramm ermittelten Größen

Das PTGE kristallisiert wie alle Hochmolekularen nur partiell. Es existieren also nebeneinander flüssigkeitsstatistisch geordnete Mikrobezirke („amorphe Bereiche") und gittermäßig geordnete Mikrobezirke („kristalline Bereiche"). Die amorphen Bereiche besitzen ein „kontinuierliches" Beugungsspektrum, das praktisch nur eine breite, verwaschene Flüssigkeitsinterferenz (den „amorphen Buckel") zeigt. Die kristallinen Anteile erzeugen ein dem Charakter nach „diskontinuierliches" Spektrum mit einzelnen Kristallinterferenzen. Die Bestimmung des Kristallisationsgrades α als Kennzahl für den Anteil der Probe, der kristallisiert ist, setzt die Trennung der beiden, im wirklichen Beugungsdiagramm überlagerten Teilspektren voraus.

Abb. 2 zeigt das Beugungsbild einer hochgetemperten PTGE-Probe mit der vorgenommenen Aufspaltung in das amorphe und das kristalline Teilspektrum*).

Kurvenform und Lage des Maximums des amorphen Buckels wurden aus Beugungsaufnahmen von ohne Kristallisation glasartig erstarrten PTGE-Proben gewonnen. Beugungsbilder von der Schmelze ergaben in erster Näherung eine Invarianz der Kurvenform bei Temperaturen oberhalb der Einfriertemperatur. Die Lage des Maximums des amorphen Buckels für beliebige Temperaturen zwischen Einfriertemperatur und Schmelztemperatur wurde zwischen der Lage des Maximums der abgeschreckten Probe dicht unterhalb der Einfriertemperatur und der geschmolzenen Probe linear interpoliert. Die Kurvenform des amorphen Buckels wurde durch die relativen Höhen $h_{2\vartheta} = I(2\vartheta)/I_{max}(2\vartheta_0)$ erfaßt ($I(2\vartheta)$ = Intensität des amorphen Buckels bei dem Beugungswinkel 2ϑ in willkürlichen Einheiten gemessen; $I_{max}(2\vartheta_0)$ = Intensität an der Stelle

*) Das Diagramm wurde mit monochromatischer Cu-K$_\alpha$-Strahlung aufgenommen. Die Monochromatisierung wurde nach der Abbeugung der Röntgenstrahlen an der Probe vorgenommen. Dieses Verfahren ist vorteilhaft, da eine höhere Auflösung erreicht wird und da die Bestimmung des Untergrundes leicht möglich ist (1–6).

$2\,\vartheta_0$ des Maximums des amorphen Buckels in willkürlichen Einheiten, Abb. 2). Mittels dieser Größen und der Lage des Maximums wurde der amorphe Buckel in das Diagramm einer teilkristallisierten Probe eingezeichnet. Hierbei erfolgte die Anpassung der Kurve im Winkelbereich $10° \leqq 2\,\vartheta \leqq 14°$ unter der Voraussetzung, daß in diesem Bereich das amorphe Spektrum nicht vom Kristallspektrum überlagert ist.

Der Kristallisationsgrad α wird nun wie folgt definiert:

$$\alpha = \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I_C(\vartheta) \cdot f(\vartheta)\, d\vartheta \Big/ \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I(\vartheta) \cdot f(\vartheta)\, d\vartheta\,. \qquad [1]$$

$$f(\vartheta) = 1/(f_C^2 \cdot P) \left(P = \frac{1 + \cos^2 2\,\alpha \cdot \cos^2 2\,\vartheta}{1 + \cos^2 2\,\alpha}\right.$$

(*Lorentz*-Faktor und Polarisationsfaktor); f_C = Atomformfaktor vom Kohlenstoff$\Big)$ $I_c(\vartheta)$ = Intensität des Kristallspektrums als Funktion von ϑ; $I(\vartheta)$ = gesamte Intensität beim Winkel ϑ.

Es zeigt sich, daß bei einem systematischen Fehler von etwa 2% in α auf die Korrektur verzichtet werden kann, da sich Kristallspektrum und amorphes Spektrum bis auf den Winkelbereich $10° \leqq 2\,\vartheta \leqq 14°$ überlagern (Abb. 2). Die Temperaturkorrektur durch den *Debye-Waller*-Faktor wurde nicht durchgeführt, zumal da dieser nur für eine Temperatur wirklich ermittelt worden ist (13).

In guter Näherung ergibt sich so für den Kristallisationsgrad

$$\alpha = \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I_c(\vartheta)\, d\vartheta \Big/ \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I(\vartheta)\, d\vartheta\,. \qquad [2]$$

Für eine hochgetemperte Probe errechnet sich hiernach ein Kristallisationsgrad α von 49%, welcher praktisch mit dem Wert $\alpha = 48\%$ übereinstimmt, der nach der Methode von *Johnson* (14) von uns vergleichsweise ermittelt wurde (siehe Anhang).

Es wurden bei allen Proben, soweit es möglich war, die Lagen und die Halbwertsbreiten der Kristallinterferenzen bestimmt. Gleichzeitig wurde bei Zimmertemperatur in einer *Kiessig*-Kammer (15) die Langperiode gemessen. Mit der Annahme, daß die Langperiode ein Maß für die Kristallitgrößen liefert, war es qualitativ möglich, den Einfluß der „Kristallit"-größe auf die Linienbreite der Weitwinkelinterferenzen zu diskutieren.

4. Meßergebnisse

4.1 Das Schmelzen

Die Hochmolekularen schmelzen im allgemeinen im Vergleich zu niedrigmolekularen Substanzen „unscharf". Es gibt keine thermodynamisch fixierte Schmelztemperatur, bei der makroskopisch *zweiphasiges Schmelzen der* Substanz erfolgt. Vielmehr erstreckt sich der einphasige Schmelzvorgang über ein Temperaturintervall, welches bei den verschiedenen Hochmolekularen verschieden breit sein kann, das sich aber auch schon durch unterschiedliche thermische Vorbehandlung bei *einem* Hochpolymeren ändern kann. Das Ziel der nachfolgenden Versuche ist es, am Beispiel des PTGE strukturbedingte Gründe für dieses Verhalten anzugeben.

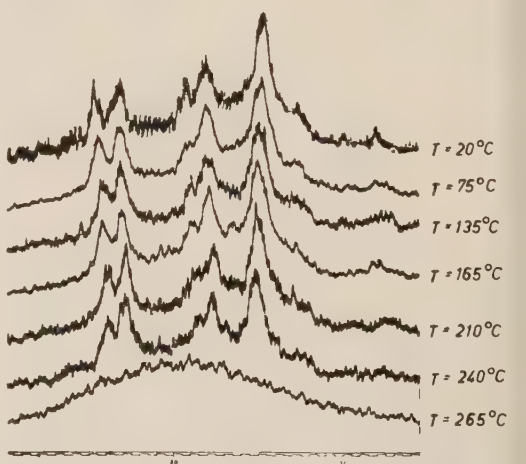


Abb. 3. Die Beugungsbilder einer hochgetemperten PTGE-Probe ($T_K = 230°$ C) bei den Meßtemperaturen T

Durch Tempern der Proben bei 230° C (17 h) sollte beim Aufheizen Nachkristallisation ausgeschlossen werden. Abb. 3 zeigt die Beugungsdiagramme einer solchen Probe bei den angegebenen Temperaturen. Man erkennt, daß eine merkliche Abnahme der Intensitäten der einzelnen Interferenzen erst mit der Annäherung an das Schmelzende (etwa ab 240° C) eintritt. Die thermischen Veränderungen erfolgen ohne Bevorzugung einer Gitterrichtung, im Gegensatz z. B. zu den Messungen von *Kilian* und *Jenckel* (1–6) am Teflon und Polyurethan. Abb. 4 gibt in der Kurve (*a*) die Abhängigkeit des Kristallisationsgrades α von der Temperatur bis zum Schmelzen. Oberhalb von etwa 100° C nimmt α beim Aufheizen mit zunehmender Krümmung ab und sinkt, wie schon qualitativ aus den Beugungsbildern der Abb. 3 zu erkennen war, ab 240° C bis 250° C schnell auf den Wert Null ($T_S = 264°$ C).

Schreckt man eine bei T_K (im vorliegenden Beispiel $T_K = 230°$ C) getemperte Probe nach dem Aufheizen auf eine Temperatur T

einer Eis-Methanol-Mischung (– 25° C) ab, zeigt sich der bei Zimmertemperatur ermittelte Kristallisationsgrad α *unverändert*, solange $T \leqq T_K$ ist. Beim Überschreiten von T_K stellt man eine um so größere *Abnahme* des nach dem Abschrecken bei Zimmertemperatur gemessenen α fest, je höher T *oberhalb* von T_K gelegen hat (Kurven *b*, *c*, *d* in Abb. 4). Die Abnahme von α beim Aufheizen *bis* T_K ist offenbar *reversibel*.

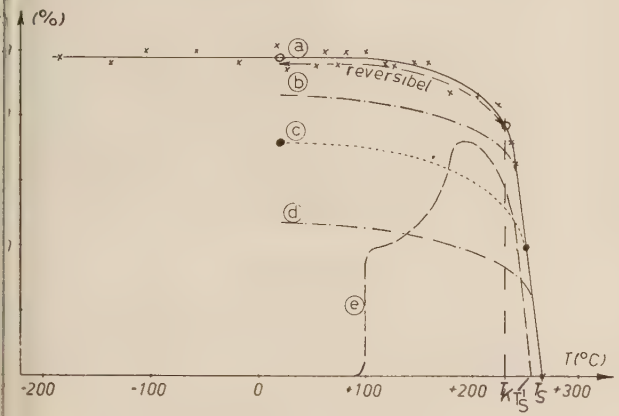


Abb. 4. Der Kristallisationsgrad α als Funktion der Meßtemperatur T. – (a): hochgetemperte Probe beim sukzessiven Aufheizen $T \leqq T_K$. – (b), (c), (d): bei T_K getemperte Probe auf verschiedene Temperaturen $T > T_K$ erhitzt und von dort abgeschreckt. – (e): abgeschreckte Probe beim sukzessiven Aufheizen

Die bei Zimmertemperatur gemessene *Langperiode* d^* einer bei T_K getemperten Probe bleibt *konstant*, wenn man die Probe auf die Temperatur T bringt und dann abschreckt, solange $T \leqq T_K$ ist. Wenn T *größer* als T_K ist, so nimmt d^* verhältnismäßig stark zu, während $h_{(100)}$ im Weitwinkelbereich gleichmäßig abnimmt, wie man aus Tab. 2 entnehmen kann.

Tabelle 2

Die Langperiode d^* und die Halbwertsbreite $h_{(100)}$ in Abhängigkeit von der angegebenen Probenbehandlung

Nr.	Behandlung der Probe	d^*(Å)	$h_{(100)}$**)
1	17 h bei 230° C getempert	125	1.7
2	Probe 1 von 225° C abgeschreckt*)	125	1,6
3	Probe 1 von 248° C abgeschreckt*)	130	1,2
4	Probe 1 von 253° C abgeschreckt*)	190	—

*) 15 min Wartezeit.
**) Grad in 2 ϑ.

Dieses Verhalten findet man für beliebige T_K im Temperaturintervall $T_L \leqq T_K < T_S$. T_L ist die Temperatur, oberhalb welcher beim Tempern einer abgeschreckten Probe die Langperiode d^* zunimmt (s. w. u. Seite 170). T_S ist die Temperatur des Schmelzendes einer hochgetemperten Probe.

Bei einer aus dem Glaszustand beim sukzessiven Aufheizen kristallisierenden PTGE-Probe sind alle Kristalle bei $T_S' = 255°$ C aufgeschmolzen (Abb. 4, Kurve *e*). Das Schmelzende verschiebt sich durch Tempern zu höheren Temperaturen und liegt bei der hochgetemperten Probe bei $T_S = 264°$ C (Abb. 4, Kurve *a*) in Übereinstimmung mit Literaturwerten von *Zahn* und *Krzikalla* (12) sowie *Reynolds* (10). Eine Berechnung des „Schmelzpunktes" liefert nach *Edgar* und *Hill* (16) ebenfalls $T_S = 264°$ C.

4.2 Das Kristallisieren einer abgeschreckten Probe

4.21 Kristallisationsgrad und Langperiode

Wenn man PTGE aus der Schmelze schnell genug auf Temperaturen unterhalb T_E abschreckt, so kann man die Kristallisation vollkommen unterbinden. Infolge der nicht exakt gleichen Abkühlbedingungen ergeben sich Dichteschwankungen der abgeschreckten Proben. Dies kann daran liegen, daß je nach der Abkühlgeschwindigkeit das Einfriervolumen verschieden ist oder daß sich infolge der Kristallisationstendenz an einzelnen Stellen schon dichtere Molekülpackungen gebildet haben (Keime). Diese Schwankungen in der Dichte sind allerdings klein gegenüber den Dichteänderungen, die durch die Kristallisation eintreten.

Die gestrichelte Linie in Abb. 4 zeigt den Kristallisationsgrad α als Funktion der Kristallisationstemperatur, wenn man eine „amorphe" Probe schrittweise aufheizt. Die Kristallisation setzt hiernach bei 100° C, also etwa 30° C oberhalb der Einfriertemperatur T_E (67° C), „sprunghaft" ein. Langsamer ansteigend erreicht α bei weiterer Temperaturerhöhung unter den angegebenen Versuchsbedingungen den Maximalwert $\alpha = 36\%$. Bei Temperaturen oberhalb 200° C sinkt α bis 255° C schnell auf den Wert Null.

In den oben beschriebenen Versuchen kristallisiert die Probe während der Meßzeit weiter (zudem bei den einzelnen Temperaturen unterschiedlich). Um diese Effekte auszuschließen, haben wir amorphe Proben bei verschiedenen Temperaturen so lange getempert, bis im Röntgendiagramm praktisch keine Änderung mehr festzustellen war (Änderung des Kristallisationsgrades α, Änderung der Lage und Breite der Kristallinterferenzen). Die Proben wurden während des

Temperns bis 230° C im Vakuum und bei höheren Temperaturen in Silikonöl vor dem Abbau geschützt. Abb. 5 zeigt die bei Zimmertemperatur aufgenommenen Beugungsbilder von PTGE-Proben, die durch genügend langes Tempern bei den Kristallisationstemperaturen T_K entstanden sind.

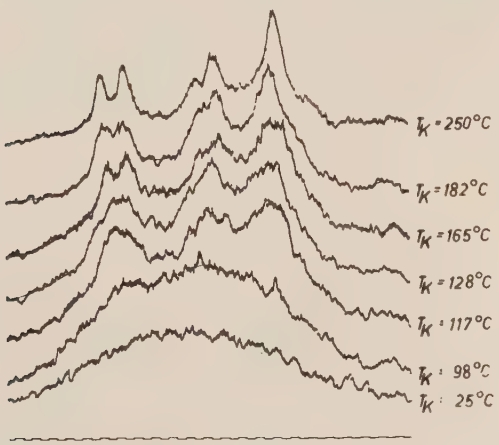


Abb. 5. Die Beugungsbilder abgeschreckter, bei T_K „genügend lange" getemperter PTGE-Proben bei Zimmertemperatur gemessen

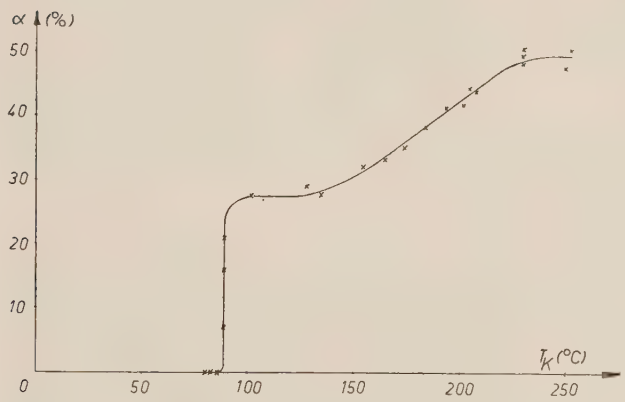


Abb. 6. Der Kristallisationsgrad α abgeschreckter, bei T_K „genügend lange" getemperter PTGE-Proben bei Zimmertemperatur gemessen

Man erkennt, wie mit steigender Kristallisationstemperatur bis 117° C aus dem amorphen Streubuckel zunächst drei relativ breite Interferenzen herauswachsen. Dieses primär entstandene Streubild ändert sich erst beim Tempern oberhalb 130° C weiter, indem sich die Interferenzen um $2\vartheta = 16{,}5°$ C und $2\vartheta = 22°$ C (Abb. 5 Beugungsbild bei T_K = 117° C) aufspalten. Gleichzeitig bilden sich alle Interferenzen mit zunehmender Intensität „schärfer" aus.

Die „Endwerte" der Kristallisationsgrade α sind in Abb. 6 als Funktion der Kristallisationstemperatur T_K dargestellt. Unterhalb 85° C konnte hierbei selbst nach 200 h kein von Null verschiedener Kristallisationsgrad angegeben werden. Allerdings zeigten diese Proben leichte Opaleszenz. Zwischen 85° C und 100° C steigt α schnell auf 27% an und verbleibt auf diesem Wert bis etwa T_K = 130° C. Erst oberhalb dieser Temperatur nimmt α wieder zu und erreicht schließlich bei T_K = 230° C den höchsten Wert von 49%.

Röntgen-Kleinwinkelaufnahmen bei Zimmertemperatur ergaben für Proben, die zwischen 100° C und 180°–190° C getempert worden waren, eine konstante Langperiode d^* = 110 Å, die erst beim Überschreiten von 180°–190° C wächst und schließlich Werte über 125 Å annimmt (Abb. 7).

4.22 Die Netzebenenabstände

Die Netzebenenabstände $d_{(hkl)}$ aller Kristallinterferenzen beim sukzessiven Aufheizen abgeschreckter Proben sind als Funktion der Kristallisationstemperatur T_K in Tab. 3 angegeben:

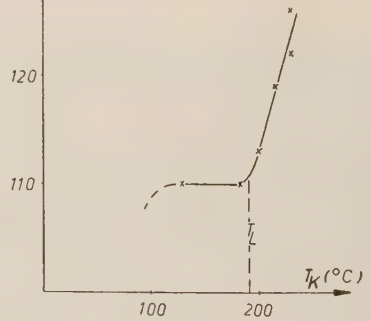


Abb. 7. Die Langperiode d^* abgeschreckter, bei T_K „genügend lange" getemperter PTGE-Proben bei Zimmertemperatur gemessen

Tabelle 3

Die Netzebenenabstände $d_{(hkl)}$ einer abgeschreckten, bei verschiedenen T_K kristallisierten Probe $d_{(hkl)}$(Å)

T_K (°C)	(101)	(1$\bar{1}$1)	(100)	(1$\bar{1}$0)	($\bar{1}$11)	(010)	(0$\bar{1}$1)
90	—	—	3,46	3,99	—	5,34	—
100	—	—	3,46	3,99	—	5.34	—
120	—	—	3,46	3,98	—	5,33	—
140	2,74	—	3,46	3,98	—	5,30	—
160	2,74	—	3,46	3,97	—	5,20	5,45
180	2,74	—	3,46	3,96	4,13	5,13	5,45
200	2,74	—	3,46	3,95	4,13	5,08	5,45
220	2,73	—	3,45	3,94	4,13	5,06	5,45
240	2,72	3,21	3,42	3,93	4,13	5,04	5,45
250	2,71	3,21	3,40	3,93	4,13	5,02	5,44

23 Die Halbwertsbreiten

Nach Abb. 8 bleibt die Halbwertsbreite $h_{(010)}$" des „primären" Streubildes bis 50° C konstant. Erhöht man die Kristallisationstemperatur über 150° C hinaus, so spaltet sich diese Interferenz auf (s. w. o. Seite 170). Erst oberhalb $T_K = 240°$ C sind die neu entstandenen Interferenzen so weit getrennt, daß $h_{(010)}$ im Streubild der hochgetemperten Probe sicher anzugeben ist. Hierdurch ist der Übergang vom primären Streubild in das der hochgetemperten Probe auf der Temperaturskala deutlich abgegrenzt (Temperaturbereich $T_1 \leqq T \leqq T_2$ in Abb. 8). Die Halbwertsbreite $h_{(100)}$ bleibt jedoch über den ganzen Temperaturbereich meßbar. $h_{(100)}$ sinkt mit zunehmendem T_K kontinuierlich in den durch T_1 und T_2 getrennten Bereichen mit nur wenig unterschiedlicher Steigung auf den Wert der hochgetemperten Probe.

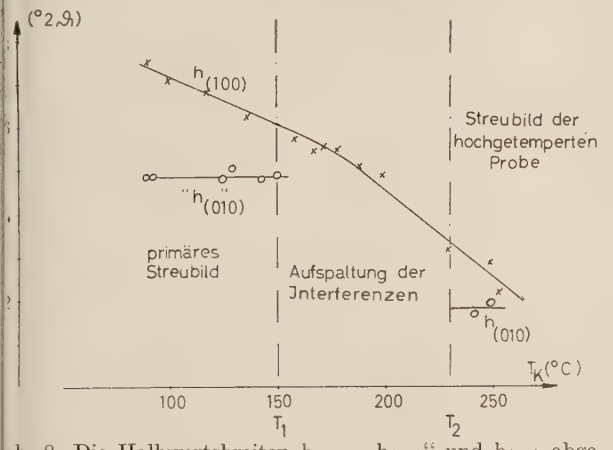


Abb. 8. Die Halbwertsbreiten $h_{(100)}$, „$h_{(010)}$" und $h_{(010)}$ abgeschreckter, bei T_K „genügend lange" getemperter PTGE-Proben bei Zimmertemperatur gemessen. – $T_1 \leqq T \leqq T_2$: Temperaturbereich, in dem das primäre Streubild in das der hochgetemperten Proben übergeht

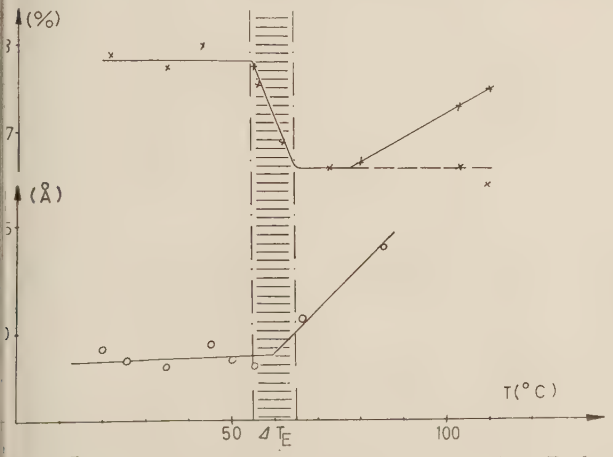


Abb. 9. $\bar{d}$ und γ (im Text definiert) einer abgeschreckten Probe in Abhängigkeit von der Temperatur T (Der Anstieg von d oberhalb T_E ist in Abschnitt 4.24 auch auf andere Weise nachgewiesen)

4.24 Die Bestimmung der Einfriertemperatur

Nach *Kilian* und *Jenckel* (17) sind beim Überschreiten der Einfriertemperatur im Streubild zwei Effekte zu erwarten:

a) Der Ausdehnungskoeffizient des Amorphen sollte sich beim Überschreiten der Einfriertemperatur T_E „sprunghaft" ändern.

b) Der amorphe Streubuckel sollte sich hierbei verbreitern.

Nach der *Bragg*schen Gleichung

$$\lambda = 2\,\bar{d}\sin\vartheta \qquad [3]$$

wurde aus der Lage des Maximums vom amorphen Buckel ein mittlerer Molekülabstand $\bar{d}$ berechnet. Aus der Temperaturabhängigkeit von $\bar{d}$ berechnet sich der Volumenausdehnungskoeffizient des Amorphen zu $\beta = 11 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Grad}^{-1}$ (oberhalb T_E). Dies stimmt gut mit dem Wert überein, den *Kolb* und *Izard* (18) aus Dilatometermessungen an einer amorphen PTGE-Probe oberhalb der Einfriertemperatur zu $\beta = 9{,}87 \cdot 10^{-4}$ Grad^{-1} gefunden haben.

Trägt man $\bar{d}$ einer abgeschreckten amorphen Probe gegen T auf (abkühlend gemessen), so findet man zwischen 55° C und 65° C die erwartete Änderung des Ausdehnungskoeffizienten (Abb. 9). Die Änderung der Halbwertsbreite des amorphen Buckels bei T_E war nicht nachzuweisen. Die Halbwertsbreite blieb innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Um die durch die Statistik in der Streukurve bedingten Auswertefehler zu verkleinern, wodurch die relativ großen Schwankungen in der Einzelmessung von h entstehen, haben wir folgendes integrale Intensitätsverhältnis γ definiert:

$$\gamma = \frac{\int_{2\vartheta'}^{2\vartheta''} I(\vartheta)\,d\vartheta}{\int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I(\vartheta)\,d\vartheta} \qquad \begin{aligned} 2(\vartheta'' - \vartheta') &= \mathrm{h} \\ 2\,\vartheta_1 &= 10° \\ 2\,\vartheta_2 &= 35°. \end{aligned} \qquad [4]$$

Die Integration über einen Winkelbereich $\Delta\vartheta$ schließt naturgemäß einen Mittlungsprozeß ein, wodurch in γ die statistischen Schwankungen in der Intensität weniger Einfluß als bei der Messung der Halbwertsbreite h haben. Verbreitert sich der amorphe Buckel, so muß γ abnehmen, wie es oberhalb

55° C an einer amorphen Probe tatsächlich beobachtet wird (Abb. 9). γ bleibt zwischen 65° C und 80° C konstant, nimmt dann oberhalb 80° C infolge einsetzender „Kristallisation" zu. Der Einfrierbereich des PTGE liegt demnach zwischen 55° C und 65° C.

Breuer und *Illers* (19) haben aus mechanischen Schwingungsmessungen bei 1 Hz die Lage des Hauptmaximums (Verlustenergie) des Amorphen bei 82° C bestimmt. Durch Extrapolation auf 10^{-5} Hz, das etwa der statischen Messung entspricht, ergab sich ein T_E von 67° C. Auch haben *Kolb* und *Izard* (18) 67° C aus Dilatometermessungen als Einfriertemperatur gefunden.

Abb. 10. Die Dichte ϱ abgeschreckter, bei T_K „genügend lange" getemperter PTGE-Proben bei Zimmertemperatur gemessen (18° C). – ○: von uns gemessene Dichten. – ×: von *Kawaguchi* (22) gemessene Dichten. – △: von *Saito* (21) gemessene Dichten strich-punktierte Linie: Messung nach *Cobbs* und *Burton* (20). – ⊗: aus Gl. [5] mittels des röntgenographischen Kristallisationsgrades α, des extrapolierten ϱ_C und des experimentellen ϱ_A errechnete Dichte (ϱ_C, ϱ_A konstant). – T_A: Beginn der Kristallisation nach der Messung der Kristallisationsgrades α

4.3 Dichtemessungen

Etwa 2 g schwere Proben wurden so lange bei bestimmten Temperaturen getempert, bis keine Änderung in der Dichte mehr festzustellen war. Diese wurde bei 18° C nach der Auftriebmethode in Wasser gemessen. Die Dichten ϱ der bei diesen Temperaturen getemperten Proben sind in Abb. 10 als Funktion von T_K dargestellt (durchgezogene Kurve). ϱ steigt zwischen 85° C und 100° C von der Dichte der amorphen Probe (1.337 g cm^{-3}) steil auf 1.375 g cm^{-3} an. Von dort nimmt sie bis 180° C auf 1.385 g cm^{-3} nur relativ wenig zu. Oberhalb 180° C wächst die Dichte wieder stärker und erreicht bei 210° C den maximalen Wert von 1.414 g cm^{-3}. Zum Vergleich sind die von *Cobbs* und *Burton* (20) ermittelten Dichtewerte (auf 18° C bezogen, strichpunktierte Linie) sowie die von *Saito* (21) und *Kawaguchi* (22) eingezeichnet.

Nach der Gl. [5]

$$\frac{1}{\varrho} = \alpha \frac{1}{\varrho_C} + (1 - \alpha) \frac{1}{\varrho_A} \qquad [5]$$

wurden die Dichten $\varrho\,(T_K)$ mit dem röntgenographisch ermittelten $\alpha\,(T_K)$ bei konstanten ϱ_C und ϱ_A errechnet. ϱ_C ist durch Extrapolation der $\varrho = \varrho(\alpha)$-Kurve auf $\alpha = 100\%$ gewonnen worden (ϱ_C = 1.498 g cm^{-3}).

ϱ_A = 1.337 g cm^{-3} ist die an amorphen Proben gemessene Dichte. Die Wiedergabe der gemessenen Dichtekurve (Abb. 10) durch die Gl. [5] ist unter den getroffenen Voraussetzungen[1]) relativ gut.

Das extrapolierte ϱ_C = 1.498 g cm^{-3} unterscheidet sich nur wenig von der aus unseren Röntgendaten errechneten Kristalldichte ϱ_C' = 1.495 g cm^{-3}. Die aus Dichtemessungen nach der Formel

$$\alpha_\varrho = \frac{\varrho_c(\varrho - \varrho_A)}{\varrho\,(\varrho_c - \varrho_A)}\,; \qquad [6]$$

ermittelten Kristallisationsgrade α_ϱ hängen sehr empfindlich von ϱ_C ab. Die in der Literatur angegebenen Werte von ϱ_C sind alle kleiner als unser ϱ_C' = 1.495 g cm^{-3} (z. B. 1.47 g cm^{-3} (7) und 1.455 g cm^{-3} (9, 10, 23). Differenzen in ϱ_C entstehen schon aus geringen Unterschieden der Gitterparameter, wie aus Tab. 4 zu ersehen ist.

Bestimmt man nach Gl. [6] den Kristallisationsgrad α_ϱ, so ergeben sich durch die Differenzen in ϱ_C merkliche Unterschiede.

Mit Gl. [5] kann man mittels des röntgenographischen Kristallisationsgrades α, der röntgenographischen Kristalldichte ϱ_C und des gemessenen ϱ_A die experimentelle Dichtekurve wiedergeben (Abb. 10). Der röntgenographische Kristallisationsgrad α gibt daher im vorliegenden Fall bei Zimmertemperatur praktisch den relativen Volumenanteil der Probe an, der

Tabelle 4

Die Netzebenenabstände $d_{(100)}$ und $d_{(010)}$ verschiedener Autoren und die daraus errechneten Kristalldichten ϱ_C

Verfasser	$d_{(100)}$ (Å)	$d_{(010)}$ (Å)	ϱ_C (g cm^{-3})*
Zahn u. *Krzikalla* (12)	3,4	5,0	1,501
Bunn (8, 9)	3,46	5,06	1,455
Kilian, Jenckel u. *Halboth*	3,40	5,02	1,495

*) ϱ_C wurde jeweils mit den in Abschnitt 2 angegebenen Winkeln α, β, γ der Elementarzelle berechnet.

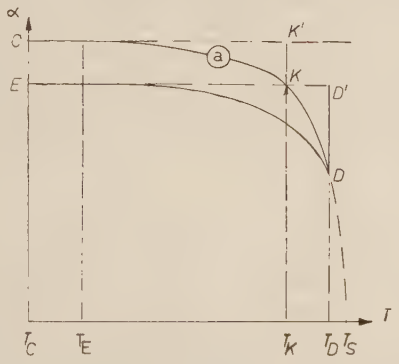
[1]) z. B. *konstantes* ϱ_A und ϱ_C.

ristallisiert ist. Außerdem kann sich in-olgedessen die Kristalldichte ϱ_C der „primär ntstandenen" Kristalle (vor allem bei T_K = 00°–150° C) nur wenig von dem ϱ_C der ochgetemperten Probe unterscheiden.

. Diskussion der Experimente

.1 *Das Schmelzen*

In Abb. 11 ist schematisch dargestellt, wie ich der Kristallisationsgrad α einer bei T_K etemperten PTGE-Probe in Abhängigkeit on der Meßtemperatur verhält. Unterhalb T_K ist jeder Meßtemperatur T ein Kristalli-ationsgrad $\alpha(T)$ zugeordnet, dessen Wert icht davon abhängt, wie die Meßtemperatur ingestellt wird (schnelles oder langsames rhitzen oder Abkühlen) (Abb. 11, Kurve a)). Der Kristallisationsgrad α nimmt bei



bb. 11. Schematischer Verlauf des α einer bei T_K genügend lange" getemperten PTGE-Probe in Abhängigkeit von der Meßtemperatur T

emperaturerhöhung etwa von der Einfrier-emperatur T_E an kontinuierlich ab. Die bnahme von α beim Erhitzen bzw. die Zu-ahme von α beim Abkühlen ist im Tempera-urbereich $T_E \leqq T \leqq T_K$ *reversibel* und kann nfolgedessen *nicht* durch *Aufschmelzen* von ristallen bzw. durch *Kristallisation* ge-eutet werden. Die Kristalle zeigen hierbei lso eine thermische Zustandsänderung, bei elcher sich der kristallisierte Anteil der robe nicht ändert. Ein derartiges Verhalten st schon an anderen Hochpolymeren von *ilian* und *Jenckel* (1–6) beobachtet worden. Wie dort, schließen wir auch hier auf die Existenz *elastischer Gitterschwingungen* (1–6, 4). Die Streuelemente schwingen hiernach ei starker Kopplung zu ihren Nachbar-lementen (z. B. Hauptvalenzen in Ketten-ichtung) um Gleichgewichtslagen im para-ristallinen Gitter[2]). Beim Erhitzen bzw. Abkühlen wird das der Temperatur T entsprechende thermische Gleichgewicht in Bezug auf die Schwingungen *in den Kristallen* eingenommen, sobald die Probe die Temperatur T angenommen hat.

Obwohl beim Aufheizen unterhalb T_K kein Aufschmelzen von Kristallen auftreten soll, wird eine Abnahme von α gemessen. Dies kann man folgendermaßen erklären: Die Intensität der Interferenzen nimmt infolge der zunehmenden thermischen Störung des Gitters ab. Da aber die Gesamtintensität im untersuchten Winkelbereich $2\vartheta_1 \leqq 2\vartheta \leqq 2\vartheta_2$ (Abb. 2) konstant bleibt, muß angenommen werden, daß die den Interferenzen verlorengegangene Intensität diffus innerhalb dieses Bereiches wiedererscheint. Die Verteilung dieses Intensitätsanteils kann man nur qualitativ beurteilen. Sie hängt offenbar auch von der Kopplung der schwingenden Gitterelemente ab (3). Eine geringfügige Überlagerung diffuser Intensität im Winkelbereich $10° \leqq 2\vartheta \leqq 14°$ würde schon eine relativ große Abnahme von α zur Folge haben; denn der amorphe Buckel wird in das Beugungsdiagramm unter der Voraussetzung eingezeichnet, daß in den oben angegebenen Winkelbereich nur Röntgenstrahlen von den amorphen Anteilen abgebeugt werden. Der Kristallisationsgrad α gibt demnach bei Meßtemperaturen oberhalb T_E nicht mehr genau den relativen Anteil des kristallisierten Volumens an.

Überschreitet man beim Erhitzen der Probe die Kristallisationstemperatur T_K, so ist die Abnahme von α nicht mehr allein durch die zunehmende thermische Störung gegeben. Erhitzt man die Probe z. B. auf T_D und schreckt sie danach unter die Einfriertemperatur T_E ab, so stellt man bei der Meßtemperatur T_C eine *bleibende Abnahme von* α fest (nach Abb. 11; $\Delta\alpha = \overline{CE}$). Es sind entsprechend viele Kristalle bei T_D aufgeschmolzen, wenn man annimmt, daß durch das Abschrecken die Rekristallisation der aufgeschmolzenen Teilchen unterbunden worden ist. Ist d^* ein Maß für die Kristallitgröße, dann folgt aus der relativ starken Zunahme von d^* bei der oben beschriebenen Versuchsführung, daß zuerst die kleinsten Kristalle aufschmelzen. Die Halbwertsbreite der (100)-Weitwinkelinterferenz nimmt aus dem gleichen Grunde ab.

Nach diesen Messungen schmilzt das PTGE schon infolge der *Teilchengrößenstatistik* in einem *Temperaturintervall*. Die Kristalle haben je nach ihrer Größe ver-

[2]) Nach *Hosemann* (25) das flüssigkeitsstatistisch estörte Gitter, das für einen hochmolekularen Kristall harakteristisch ist.

schiedene Schmelztemperaturen, da diese vom Verhältnis „Oberfläche" zum Volumen abhängen. Es schmelzen demnach zuerst die kleinsten Teilchen. Hierdurch ist es auch verständlich, daß bei einer abgeschreckten, beim Aufheizen kristallisierenden Probe das Schmelzende T_S' um etwa 10° C unterhalb des Schmelzendes T_S einer hochgetemperten PTGE-Probe liegt (Abb. 4: $T_S' = 255°$ C, $T_S = 264°$ C); denn die Langperiode d^* einer abgeschreckten, beim Aufheizen kristallisierten Probe ist entsprechend kleiner als die der hochgetemperten Probe ($d^*_{(\text{abgeschr})} = 110$ Å bzw. $d^*_{(\text{hochget})} = 125$ Å). Durch das Tempern bildet sich aber auch eine einheitlichere Größenstatistik aus. Daher schmilzt die hochgetemperte Probe „schärfer" als die abgeschreckte, beim Aufheizen kristallisierte Probe ($\Delta T_{S_{(\text{abgeschr})}} \approx 65°$ C bzw. $\Delta T_{S_{(\text{hochget})}} \approx 35°$ C).

Beim Schmelzen in einem Temperaturintervall ist für Hochpolymere charakteristisch, daß diese meist nur Kristalle von der Größenordnung 50–500 Å ausbilden können, welche je nach der Größe bei verschiedenen Temperaturen schmelzen. Die Einordnung des Schmelzvorganges in das Schema der Umwandlungen, als Umwandlung I. Art bzw. als Umwandlung II. Art, ist in Bezug auf das beschriebene molekulare Verhalten schwierig. Gerade in dieser Hinsicht erkennt man am Beispiel des PTGE die eigentümliche Mittelstellung der Hochpolymeren.

5.2 Das Kristallisieren einer abgeschreckten Probe

Bei amorphen PTGE-Proben, die also ohne jede Kristallisation aus dem Zustand der Schmelze auf Temperaturen unterhalb der Einfriertemperatur abgeschreckt wurden, ist im Glaszustand die molekulare „Unordnung der Schmelze" eingefroren. Im Bereich der Einfriertemperatur (röntgenographisch: $T_E \approx 60°$ C) ändert sich der Volumenausdehnungskoeffizient, wie es aus dem $\bar{d}(T)$-Diagramm (Abb. 9) zu entnehmen ist. Die Beweglichkeit der Molekülsegmente oberhalb T_E führt aber auch über lange Zeiten (200 h) noch nicht zur Bildung von Kristallen, die mittels des *Kristallisationsgrades* α nachgewiesen werden können. Dessen Bestimmung ist zwischen T_E und T_A[3]) aus folgenden Gründen nicht möglich:

[3]) T_A ist die Temperatur, oberhalb welcher beim Tempern einer abgeschreckten PTGE-Probe ein Kristallisationsgrad α bestimmt werden kann (s. w. u.).

Zur Ermittlung des Kristallisationsgrades α muß das Beugungsdiagramm in zwei Teilspektren, nämlich das *kontinuierliche* der amorphen Bereiche und das *diskontinuierliche* der „Kristalle", aufgespalten werden. Diese Trennung ist aber nur dann sicher auszuführen, wenn sich die beiden Teilspektren hinreichend voneinander unterscheiden. Diese Forderung ist beim PTGE zwischen T_E und T_A bei beginnender Kristallisation nicht erfüllt. Die Verteilung der Streuelemente in den Bereichen, in denen sich die Kristallisation vorbereitet, weicht zunächst nur wenig von der der amorphen Bereiche ab. Die beiden Teilspektren sind infolgedessen hier noch sehr ähnlich. Sie überlagern sich offenbar im gesamten Winkelbereich des Beugungsbildes, so daß selbst bei Kenntnis der Lage und Kurvenform des amorphen Buckels dieser nicht sicher abgetrennt werden kann (s. w. o. Abschnitt 3). Die Messung des γ (Definition s. Abschnitt 4.24) läßt neben qualitativen Schlüssen über die Strukturänderungen bei der ersten Kristallisation indirekt deren Beginn feststellen, wie nachfolgend gezeigt wird:

Den Temperaturverlauf von γ beim Überschreiten des Einfrierbereiches zeigt Abb. 9. In diesem Bereich nimmt γ als Folge der Verbreiterung des amorphen Buckels ab und bleibt von 65° C bis 80° C konstant. Oberhalb 80° C nimmt γ wieder zu. Mit steigender Temperatur verbessert sich demnach die Ordnung in einzelnen Bereichen. Hierdurch wandert immer mehr Intensität in den Winkelbereich des Zählerintegrals $\int_{2\vartheta'}^{2\vartheta''} I(\vartheta)\, d\vartheta$ von

$$\gamma - \frac{\int_{2\vartheta'}^{2\vartheta''} I(\vartheta)\, d\vartheta}{\int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I(\vartheta)\, d\vartheta}.$$

Der Anteil der Intensität im Winkelbereich $2\vartheta' \leqq 2\vartheta \leqq 2\vartheta''$, der von den kristallisierten Bereichen herrührt, ist bei Temperaturen $T > T_A$ (Abb 12) durch das Integral

$$\int_{2\vartheta'}^{2\vartheta''} I_c(\vartheta)\, d\vartheta$$

gegeben. Nach Abb. 9 zeigt sich, daß die Größe

$$\gamma^* = \frac{\int_{2\vartheta'}^{2\vartheta''} I(\vartheta)\, d\vartheta - \int_{2\vartheta'}^{2\vartheta''} I_c(\vartheta)\, d\vartheta}{\int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I(\vartheta)\, d\vartheta} \qquad [7]$$

oberhalb T_E konstant bleibt (gestrichelte Linie). Die Abweichung von γ bei 80° C vom konstanten γ^* gibt demnach den Beginn der Kristallisation an. Dieser liegt auch nach mechanischen Schwingungsmessungen bei 80° C (19).

Erst ab T_A (27° C oberhalb T_E) kann α bestimmt werden, weil sich das Kristallspektrum genügend vom amorphen Spektrum unterscheidet. Der Grund für dieses eigentümliche Kristallisationsverhalten des PTGE ist unbekannt. Es bilden sich oberhalb 80° C wahrscheinlich Kristallisationskeime, die wegen der Wechselwirkung der Benzolkerne zunächst nur sehr langsam wachsen können. Außerdem scheinen nur

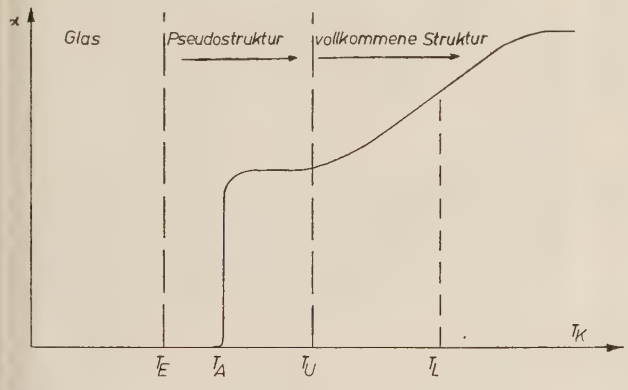


Abb. 12. Schematischer Verlauf des α von bei T_K „genügend lange" getemperten PTGE-Proben bei Zimmertemperatur gemessen. – T_E: „Einfriertemperatur". – T_A: Beginn der Kristallisation nach der Messung des Kristallisationsgrades α. – T_U: „Umwandlungstemperatur" („irreversibler" Übergang der Pseudostruktur in die trikline Struktur). – T_L: Temperatur, ab welcher die Langperiode d^* wächst

wenig Keime gebildet zu werden, da oberhalb T_A schon relativ große Kristalle entstehen ($d^* = 110$ Å). *Zachmann* (27) hat bei einer Kristallisationstemperatur von 110° C schon Sphärolithstrukturen nachweisen können.

Abb. 12 zeigt schematisch, daß der Kristallisationsgrad α beim Tempern oberhalb T_A plötzlich ansteigt. Zwischen T_A und T_U bleibt α konstant und nimmt oberhalb T_U mit steigender Temperatur wieder zu. Erst dicht unterhalb des Schmelzendes nimmt α seinen „maximalen" Wert an, der durch weiteres Tempern auch bei höheren Temperaturen nicht mehr zunimmt. Dieses „stufenweise" Kristallisieren ist schon an anderen Hochpolymeren von *Kilian* und *Jenckel* (1–6) beobachtet worden und wird im vorliegenden Fall des PTGE analog gedeutet:

Oberhalb T_A können sich infolge der vollen Beweglichkeit der Molekülsegmente sehr schnell die ersten Kristalle bilden. Da hierbei nur Interferenzen mit der Indizierung (hkO) auftreten (Abb. 5), besteht offenbar erst in den „lateralen" Richtungen gittermäßige Ordnung (zweidimensionale Ordnung senkrecht zu den Molekülachsen, die durch die Gitterparameter a und b gekennzeichnet wird). In „longitudinaler" Richtung (im wesentlichen Richtung der Molekülläng sachsen, die durch den Gitterparameter c gekennzeichnet ist) hat sich noch keine Ordnung ausbilden können. In Anlehnung an die oben zitierten Arbeiten nennen wir diese Ordnung „*Pseudostruktur*". Diese entsteht dadurch, daß die Atomgruppen der in den Kristall eingebauten Kettensegmente i. a. statistisch zufällig verdrillt sind. Die „intramolekulare" Ordnung der Makromoleküle verlangt die periodisch regelmäßige Anordnung der Atomgruppen längs der Molekülkette. Hierdurch wird die Identitätsperiode in Richtung der Molekülläng sachse hergestellt (im Fall des PTGE nach Abb. 1 durch das gestreckte unverdrillte Molekül). Zur Ausbildung der longitudinalen Ordnung muß nicht nur die intramolekulare Ordnung bestehen, sondern die Moleküle müssen auch in Bezug auf die Identitätsperiode passend zu ihren Nachbarn liegen.

Die Pseudostruktur hat beim PTGE von Anfang an „triklinen Charakter". Der Netzebenenabstand $d_{(100)}$ ist schon hier merklich kleiner als das $d_{(010)}$ (Tab. 3). Dies ist nur möglich, wenn die Benzolringe weitgehend in der (010)-Ebene liegen. Diese müssen demnach eine hohe Beweglichkeit innerhalb der Kette besitzen. Die Benzolringe müssen sich jedenfalls in die (010)-Ebene drehen, bevor der Einbau der Segmente in den Pseudokristall erfolgt ist. Die intramolekulare Ordnung ist beim PTGE demnach schon in der Pseudostruktur partiell eingestellt.

Außerdem können sich bereits Sphärolithe bilden, was in keinem anderen Fall mikroskopisch nachgewiesen wurde (1–6).

Bei weiterer Erhöhung der Kristallisationstemperatur stellt sich oberhalb der „Umwandlungstemperatur" T_U stetig die intramolekulare und longitudinale Ordnung ein. Gleichzeitig nimmt α während dieses Strukturwechsels kontinuierlich zu. Die Kristalle werden wahrscheinlich thermisch so weit „aufgelockert", daß sich durch Einordnen der Atomgruppen die gestreckte unverdrillte Form des Makromoleküls herstellen kann.

Außerdem müssen sich die in den Kristall eingebauten Molekülteile in Bezug auf ihre Identitätsperiode durch Translation longitudinal ordnen. Dies ist mit Annäherung von T_K an 230° C immer vollständiger möglich.

Beim Tempern oberhalb T_U beobachtet man außer der Aufspaltung der Interferenzen und der Zunahme von α eine deutliche Abnahme der Netzebenenabstände $d_{(100)}$ und $d_{(010)}$. Das Gitter der Pseudokristalle ist infolge der nur partiell eingestellten intramolekularen Ordnung aufgeweitet. Das ist verständlich, da das ungeordnete Molekül im statistischen Mittel einen größeren Molekülquerschnitt als das gestreckte Molekül mit regelmäßig angeordneten Atomgruppen besitzt. Die Halbwertsbreiten der (100)- und (010)-Interferenzen nehmen demnach sowohl durch das Wachsen der Teilchen als auch durch die Verbesserung der Gitterqualität ab.

Die Langperiode d^* wächst beim Tempern abgeschreckter Proben im Unterschied zum α erst ab $T_L = 190°$ C (Abb. 7). Dieses Verhalten von d^* kann auf zwei Arten gedeutet werden:

a) Wie man z. Z. annimmt [z. B. (26)], gibt d^* die mittlere Periodenlänge an, mit der sich die kristallisierten und amorphen Bereiche alternierend aneinander lagern. α nimmt beim Tempern zwischen T_U und T_L beim *konstanten* d^* zu. Dies ist nur möglich, wenn die Kristalle wachsen, ohne die Periodenlänge kristallisierter plus amorpher Bereich zu verändern. Oberhalb T_L nimmt d^* schließlich zu, da mit steigender Temperatur beim Tempern mehr und mehr Kristalle zusammenwachsen. Dies führt im statistischen Mittel zu einer Vergrößerung der Langperiode. Nach dem Strukturmodell von *Hess* (26) ist es immerhin denkbar, daß die Kristalle zusammenwachsen können, da sie in den Micellarsträngen gleich orientiert sind.

b) Wenn eine Orientierung der aufeinanderfolgenden Kristallbereiche, wie sie dem Modell von *Hess* entspricht, nicht existiert, so kann d^* offenbar nur durch das Aufschmelzen von Kristallbereichen und durch nachfolgende Bildung neuer größerer Kristalle wachsen. Naturgemäß schmelzen zuerst die kleinsten Kristalle auf. Da ein solches Aufschmelzen an hochgetemperten Proben von uns tatsächlich beobachtet werden konnte (s. w. o. Abschnitt 5.1), muß gerade diese Deutung diskutiert werden[4]).

[4]) Neuere Untersuchungen am Polyurethan bestätigen diese Auffassung.

Nach *Keller* (28) gibt die Langperiode beim Polyäthylen die Faltungslänge an, mit welcher die Moleküle in Lamellen eingebaut werden. Die Zunahme von α beim Tempern zwischen T_U und T_L wäre danach durch weiteres Wachsen solcher Lamellen bei gleicher Dicke zu erklären, während ab T_L durch Aufschmelzen zunächst der dünnsten Lamellen neue mit einer entsprechend größeren Faltungslänge gebildet werden.

Zachmann und *Stuart*[5]) haben an Hand von Ultrarotmessungen ebenfalls ein Aufschmelzen von Kristallen vermutet.

5.3 Zur Bestimmung der Einfriertemperatur

Die Halbwertsbreite des amorphen Buckels vom PTGE nimmt beim Überschreiten der Einfriertemperatur relativ wenig zu, weil durch die Wechselwirkung der Benzolkerne bzw. der Dipole C=O die Struktur des Glases eine „schlechtere" Nahordnung besitzt, als es z. B. beim „symmetrisch gebauten" Teflon der Fall ist (17). Hierdurch wird durch die oberhalb T_E existierende makrobrownsche Molekularbewegung im Mittel die Abstandsstatistik nicht wesentlich verbreitert. Die Verbreiterung kann mittels des integralen Quotienten γ noch nachgewiesen werden.

Anhang

Die Ermittlung des Kristallisationsgrades nach *Johnson* (14).

Hiernach hat man das Diagramm der hochgetemperten Probe (Abb. 2) zu unterteilen, indem man die Mittellinien von allen Kristallinterferenzen bis zur Nullinie durchzieht. Durch Planimetrieren der so entstandenen Teilflächen erhält man die Größen α_v der nachstehenden Formeln. Durch dieselbe Unterteilung des Diagramms einer vollkommen amorphen Probe ergeben sich die Größen B_v der nachstehenden Formeln, indem man die hier planimetrierten Teilflächen durch die gesamte Intensität des Diagramms dividiert. Die B_v erfassen demnach näherungsweise die relative Verteilung der Intensität im „amorphen Buckel" (Kurvenform). Unter den Voraussetzungen, daß die Kurvenform des amorphen Buckels unabhängig vom Kristallisationsgrad konstant ist und daß die Kristallinterferenzen symmetrisch sind, lassen sich die Teilabschnitte der hochgetemperten Probe wie folgt schreiben

$$\alpha_v = 1/2(s_{v-1} + s_v) + B_v \cdot A$$
$$(v = 1,2, \ldots, 7 \; s_0 - 0; \; s_7 - 0) .$$

Aus diesem inhomogenen Gleichungssystem ergibt sich für die Unbekannten s_v, die Intensität unter der v-ten Kristallinterferenz, und A, die Gesamtintensität des amorphen Buckels, folgende Lösung:

$$A = \frac{\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_6 + \alpha_7}{B_1 - B_2 + B_3 - B_4 + B_5 - B_6 + B_7}$$

$$B_1 - B_2 + B_3 - B_4 + B_5 - B_6 + B_7 = D$$

[5]) Nach einer persönlichen Diskussion.

$$S_1 = \frac{2}{D}\{\alpha_1(B_7 - B_6 + B_5 - B_4 + B_3 - B_2) + B_1(\alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4 - \alpha_5 + \alpha_6 - \alpha_7)\}$$

$$S_2 = \frac{2}{D}\{(\alpha_2 - \alpha_1)(B_7 - B_6 + B_5 - B_4 + B_3) + (B_1 - B_2)(\alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_6 + \alpha_7)\}$$

$$S_3 = \frac{2}{D}\{(\alpha_3 - \alpha_2 + \alpha_1)(B_7 - B_6 + B_5 - B_4) + (B_1 - B_2 + B_3)(\alpha_4 - \alpha_5 + \alpha_6 - \alpha_7)\}$$

$$S_4 = \frac{2}{D}\{(\alpha_4 - \alpha_3 + \alpha_2 - \alpha_1)(B_7 - B_6 + B_5) + (B_1 - B_2 + B_3 - B_4)(\alpha_5 - \alpha_6 + \alpha_7)\}$$

$$S_5 = \frac{2}{D}\{(\alpha_5 - \alpha_4 + \alpha_3 - \alpha_2 + \alpha_1)(B_7 - B_6) + (B_1 - B_2 + B_3 - B_4 + B_5)(\alpha_6 - \alpha_7)\}$$

$$S_6 = \frac{2}{D}\{(\alpha_6 - \alpha_5 + \alpha_4 - \alpha_3 + \alpha_2 - \alpha_1) B_7 + (B_1 - B_2 + B_3 - B_4 + B_5 - B_6)\alpha_7\}$$

$$\alpha = 100 \frac{\sum_{v=1}^{6} s_v}{\sum_{v=1}^{6} s_v + A} \; [\%] \,. \qquad [+]$$

Die Symmetrie der Kristallinterferenzen wird beim graphischen Verfahren nicht vorausgesetzt. Wir haben dieses Verfahren aber vor allem wegen des geringeren Arbeitsaufwandes vorgezogen. Die α_v und B_v müssen nämlich für jede Temperatur wegen der unterschiedlichen thermischen Verrückung der Kristallinterferenzen neu ermittelt werden. Außerdem ist der Fehler in α, der durch die Auswertung bedingt wird, beim Verfahren von *Johnson* bei gleichem experimentellem Aufwand naturgemäß größer als im graphischen Verfahren, da nach *Johnson* das Spektrum in mehrere Flächen unterteilt wird, die einzeln zu planimetrieren sind.

Zusammenfassung

Es wurde röntgenographisch das Schmelzverhalten hochgetemperter PTGE-Proben[6]) beobachtet. Die reversiblen Änderungen des Kristallisationsgrades mit der Temperatur wurden auf elastische Gitterschwingungen zurückgeführt. Das Schmelzen von PTGE erfolgt schon als Folge der Teilchengrößenstatistik in einem Temperaturintervall, dessen Lage und „Breite" von der thermischen Vorbehandlung abhängen.

Beim Tempern abgeschreckter PTGE-Proben fanden wir „stufenweises" Kristallisieren. Die ersten Anzeichen für die Kristallisation einer abgeschreckten Probe stellten sich bei 80° C (etwa 20° C oberhalb der Einfriertemperatur) ein. Bis 130° C bildet sich zunächst eine Pseudostruktur mit partiell eingestellter intramolekularer Ordnung aus (Benzolringe in den (010)-Ebenen). Erst oberhalb 130° C stellen sich beim Tempern die intramolekulare und longitudinale Ordnung her. Gleichzeitig wächst der Kristallisationsgrad, während die mittlere Teilchengröße, nachgewiesen durch die Langperiode, erst ab 190° C zunimmt.

Der Einfrierbereich vom PTGE liegt nach den Messungen der Verfasser zwischen 55° C und 65° C.

[6]) „PTGE" wird hier als Abkürzung für die Bezeichnung „Polyterephthalsäureglykolester" benutzt.

Schrifttum

1) *Kilian, H. G.*, Dissertation (Aachen 1958).
2) *Kilian, H. G.* u. *E. Jenckel*, Z. Elektrochem. **63**, 308 (1959).
3) *Kilian, H. G.* u. *E. Jenckel*, Z. Elektrochem. **63**, 951 (1959).
4) *Kilian, H. G.* u. *E. Jenckel*, Kolloid-Z. **165**, 25 (1959).
5) *Kilian, H. G.*, Kolloid-Z. **165**, 82 (1959).
6) *Kilian, H. G.* u. *E. Jenckel*, Kurzmitteilungen Sympos. Makromoleküle I C2 (1959).
7) *Astbury, W. T.* u. *C. J. Brown*, Nature **158**, 871 (1946).
8) *Stuart, H. A.*, Physik Hochpolym. **3**, 172 (1955).
9) *Houwink, R.*, Chemie und Technologie der Kunststoffe I, 329 (Leipzig 1954).
10) *Hill, R.*, Fasern aus synthetischen Polymeren **301**, 150 (1956).
11) *Keller, A.*, J. Polym. Sci. **17**, 351 (1955).
12) *Zahn, H.* und *R. Krzikalla*, Makromol. Chem. **23**, 1 (1957).
13) *Bunn, C. W.*, Trans. Faraday Soc. **35**, 482 (1932).
14) *Johnson, J. E.*, J. Appl. Polym. Sci. **2**, 205 (1959).
15) *Hess, K.* u. *H. Kiessig*, Naturwiss. **31**, 171 (1943).
16) *Edgar, O. B.* u. *R. Hill*, J. Polym. Sci. **8**, 1 (1952).
17) *Kilian, H. G.* u. *E. Jenckel*, (in Vorbereitung).
18) *Kolb, H. J.* u. *E. F. Izard*, J. Appl. Phys. **20**, 564 (1949).
19) *Illers, K. H.*, *E. Jenckel* u. *H. Breuer*, (in Vorbereitung).
20) *Cobbs, W. H.* jr. u. *R. L. Burton*, J. Polym. Sci. **10**, 275 (1953).
21) *Saito, Shogo* u. *Tatsuji Nakajama*, J. Soc. Rheol. (Special Issue of J. Jap. Soc. Test. Mat.) **67**, 315 (1959).
22) *Kawaguchi, T.*, J. Polym. Sci. **32**, 417 (1958).
23) *Bunn, C. W.*, J. Polym. Sci. **16**, 323 (1955).
24) *von Laue, M.*, Röntgenstrahlinterferenzen (Leipzig 1948).
25) *Hosemann, R.*, Z. Phys. **128**, 1 (1950). **128**, 465 (1950). Acta Cryst. **4**, 520 (1951).
26) *Hess, K.*, Kurzmitteilungen Sympos. Makromoleküle I B 3 (1959).
27) *Stuart, H. A.*, Kolloid-Z. **165**, 3 (1959).
28) *Keller, A.*, Kolloid-Z. **165**, 15 (1959).

From the Department of Physics, the Pennsylvania State University Park, Pennsylvania (USA)

Mechanical Resonance Dispersion in Polytetrafluorethylene Rods in Transverse Vibration

By Edwin R. Fitzgerald and Arthur E. Woodward

With 3 figures in 17 details

(Received May 27, 1960)

I. Introduction

Sharp resonance dispersions in shear compliance measured at audio frequencies have previously been reported by *Fitzgerald* for a number of crystalline solids. These have included crystalline polymers like polyethylene (1, 2), polytetrafluorethylene (1), and polyvinyl stearate (1, 3). The results were found to be extremely sensitive to static stress history and state as well as

temperature. Similar resonance dispersions have been described for polycrystalline metals (4) and single crystals of quartz (5), sodium chloride, copper sulfate and Rochelle Salt (6). Extremely large resonances of this same type are observed in certain crystalline modifications of long-chain hydrocarbon compounds (7) such as vinyl stearate, ethyl stearate, and n-heneicosane ($C_{21}H_{44}$). The foregoing results have all been obtained from measurements made by means of an electromagnetic transducer method (1, 8) in which the samples are in the shape of small discs and are sheared between metal plates while under a static stress normal to the dynamic shear direction. Recently *Bodner* (9) has observed some of the same resonance in any of the experiments giving these negative results.

The present work was, therefore, undertaken in order to determine if evidence for such intrinsic or material resonances could be obtained from transverse vibration measurements of a free-free bar of polytetrafluorethylene which was simultaneously under static stress loading. The resonance dispersions when found extend over an extremely narrow frequency range in contrast to the broad frequency region of the usual retardation dispersion as shown in fig. 1. If the response of a bar in transverse vibration is studied as a function of frequency then such narrow dispersions should be apparent as very sharp peaks superimposed on the

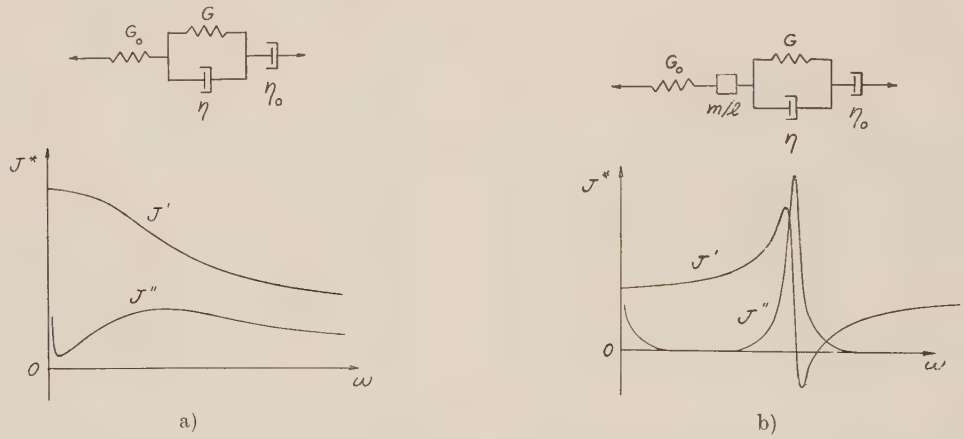


Fig. 1. (a) Mechanical model and frequency dependence of shear compliance ($J^* = J' - iJ''$) for retardation dispersion. – (b) Mechanical model and frequency dependence of shear compliance ($J^* = J' - iJ''$) for resonance dispersion

frequencies in transverse vibration measurements on long bars of aluminium, lead and polyethylene. The resonances in question were in addition to the natural frequencies of the bars and occurred only in the presence of applied static stresses or when residual stresses were present. Other investigators have also looked for resonance dispersions in polytetrafluorethylene in the range from 100 to 1000 cps using both transverse (10) and torsional (11) vibrations of a rod. Although *Fitzgerald* (1) reported a resonance near 400 cps for certain static conditions, these later investigators found no dispersion and, in particular, *Illers* and *Jenckel* (10) concluded that the resonance observed by *Fitzgerald* was probably due to coupling between the sample and the measuring apparatus. However, no attention was paid to the static stress condition of the sample natural amplitude-frequency curves showing the fundamental and various harmonic modes of vibration. The results obtained show that extra resonances of this type are present in polytetrafluorethylene bars under certain static stress conditions.

II. Material Studied

Samples of polytetrafluorethylene (Teflon) were furnished by the Polychemicals Department of the E. I. du Pont de Nemours and Company. Two samples of extruded rod of $^1/_4$ in. diameter were used. The first (sample *A*) was the same from which samples for the previous dynamic shear measurements (1) had been taken. The crystallinity in this case was estimated to be 65% from x-ray diffraction and as the measured density was only 2.126 gm/cm³, a relatively high percentage of voids was probably present.

The second (sample *B*) had a crystallinity of 56% as determined from combined x-ray and infra-red techniques and a measured density of 2.164 gm/cm³. Particular care was taken in this case to look for possible orientation in the direction of extrusion, but none was noticeable.

III. Experimental Results

1. Experimental Method

The apparatus used was essentially that described by *Kline* (12) and used by *Sauer, Woodward*, et al. in numerous investigations (13, 14). The specimen bar is held horizontally by two vertical cotton threads and driven in any of its various transverse modes of oscillation by one of the threads which is attached to a magnetostrictive transducer. The end of the second thread is attached to a rigid support, but is also wrapped around the needle of a crystal pickup so that the response of the driven bar can be obtained. During a test the frequency of the forced oscillation is slowly varied while an automatic record of the response is obtained. Response-frequency curves thus show maxima at the fundamental and various overtones of the sample vibrating essentially as a free-free bar. In order to subject the rod to a static tensile stress during the dynamic measurements, two long, fine wires were attached to pins placed at the nodal points of the fundamental mode and stretched by means of weights. Because of their great length and small diameter these wires had a negligible affect on the transverse vibration of the bar, but imposed a static tensile stress along the bar axis. A diagram of the experimental arrangement is given in fig. 2. It is, of course, essential

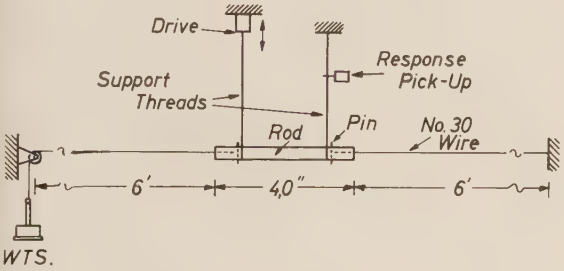


Fig. 2. Diagram of experimental arrangement for subjecting sample rods to static tensile stresses during transverse vibration

that the wires be exactly in line with the bar as it rests on the supporting threads. This scheme for applying static stress without interfering with the transverse vibration is the same as that used by *Bodner* (9) in his investigations on long metal bars. Various tests were conducted to determine the possible influence of the wires on the bar vibrations but no evidence of any effect was found. The wires were No. 30 B and S Gauge (.010 in. diam.) spring temper phosphor bronze and were each 6 ft. in length as indicated in fig. 2.

2. Variation of Mechanical Loss Tangent with Frequency

Measurements were first made on sample *A* with no external static stress (i. e. without the pulling wires) and the mechanical loss tangent (E''/E') was obtained from the response-frequency curve of the bar vibrating in its fundamental mode. By changing the length of the $^1/_4$ in. diameter rod from 7.5 to 2.1 in. in small steps, 20 resonant frequencies from 120 to 1100 cps were obtained. Values of E''/E' at 21° C increased smoothly from 0.071 at 120 cps to 0.076 at 1100 cps. The results are in agreement with those reported by *Illers* and *Jenckel* (10) obtained by the same type of measurement. However, in these tests (as in those of *Illers* and *Jenckel*) the sample rods were not under static stress and thus the conditions of measurement were *not the same* as those present in the shear measurements. From the shear measurements it is also apparent that the static stress conditions have to be just right for the resonance dispersion to appear. At 1.9% static compression, for example, values of J''/J' (corresponding to E''/E') obtained by *Fitzgerald* (1) also increased smoothly at 22° C from 0.067 at 150 cps to 0.110 at 1100 cps.

3. Effect of Static Tensile Stress

Response-frequency curves were obtained from many bars of sample *B* over the range from 50 to 5000 cps and at various conditions of static loading. The effect of static stress loading was in general to introduce sharp resonances in addition to those of the natural modes previously found without applied static stress. Typical results in the range 300 to 500 cps are adduced in fig. 3 for a bar of length 4.0 in. and diameter 0.25 in. As this bar had previously been subjected to high loading (1000 to 3000 grams) it was first annealed for 4 hours at 200° C. The addition of only 50 grams weight (equivalent to a mean tension of 1.55×10^5 dynes/cm^2 or about 2.2 psi) was sufficient to cause the appearance of two sharp resonances (at 410 and 414 cps) with magnitudes approximately $^1/_3$ of the fundamental. A similar small doublet near 400 cps was observed by *Fitzgerald* (1) at 1.05% static compression in his shear measurements. As the load on the bar was increased the number and location of the extra sharp resonances changed somewhat as indicated by the series of tracings shown in fig. 3. Although the main features of the results at each load remained constant some changes with time were noted. Consequently, the results are given for times from 6 to 12 hours after the increment in load was applied in each case except where otherwise noted. From these data it is clear that indications of the presence of sharp dispersions in mechanical compliance are obtained from transverse vibrations of a polytetrafluorethylene bar under static tension. The

deviations from unstressed behavior are not necessarily directly proportional to the magnitude of the static stress. Thus the response at 70 g load is much more distorted than at 150 g. Only two additional resonances are introduced at the 1000 g load although one of these (410 cps) is nearly equal in magnitude to the fundamental frequency of the bar. The results at 500 g tension *after* the loading at 1000 g (about 44 psi) are also seen to be quite different from those obtained at 500 g load before the load was increased to 1000 g.

cps similar to ones found near that frequency for many other materials (3–7). The results from 1000 to 5000 cps will be described in detail elsewhere. Our chief interest at present is to demonstrate conditions under which evidence of mechanical resonance dispersion near 400 cps can be obtained in polytetrafluorethylene. In the connection it is important to emphasize that *at loads above 1000 g or when the sample rods were not annealed prior to testing* results like those shown in fig. 3 *were not obtained.* Thus the static stress conditions must be just right for the

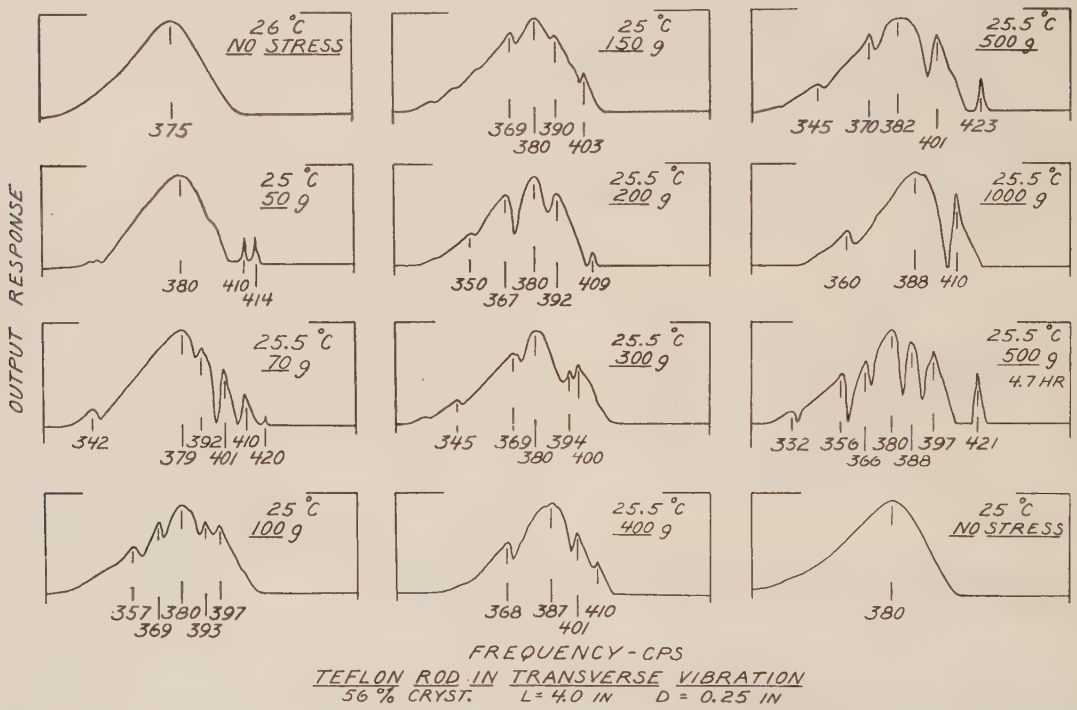


Fig. 3. Traces of output responses vs. driving frequency for a polytetrafluorethylene rod (4.0 in. long and $^1/_4$ in. dia.) under various axial loads applied as shown in fig. 2. The rod was annealed for 4 hours at 200° C before the tests

In addition to the results shown in fig. 3 extra, very sharp resonances in the vicinity of 2000 cps were found at loads above 100 grams tension. These resonances were not present near 2000 cps under no load. An extra resonance near 3000 cps was observed under no load and was found to be independent of rod length in a separate series of measurements in which measurements were made as the sample length was successively reduced from 5.0 to 4.0 inches. Although the original measurements of *Fitzgerald* (1) extended only to 2500 cps, subsequent shear measurements on polytetrafluorethylene (15) have revealed the presence of a large resonance near 3000 particular resonance effect near 400 cps to appear.

4. Mechanical Resonance Dispersion in Metals

The presence of stress-induced resonance dispersions in polycrystalline metals has been confirmed by *Bodner* (9) in transverse vibration measurements on long bars of aluminium and lead (about 3 ft. long $\times$ $^1/_2$ in. dia.) under tensile stress or when residual stresses were present. The resonances did not occur when both applied static stress and residual stresses were absent. Tests on unloaded 2 *S* aluminum rods subject to cold working during manufacture were conducted by *Bodner* on 12 bars

of varying lengths. In two of these an extra resonance (not a calculated harmonic) was found at 2850 cps under no static tension. This resonance was removed by annealing and hence attributable to residual stress. A resonance in pure aluminum measured in shear (using small, disc-shaped samples) at 2890 cps had previously been reported by *Fitzgerald* (4) using the same electromagnetic transducer apparatus on which the polytetrafluorethylene resonance near 400 cps was discovered.

IV. Conclusions

The results show clearly the presence of sharp stress-induced resonances near 400 cps in polytetrafluorethylene bars undergoing transverse vibrations. The extent and location of the resonances depend critically on the static stress state and previous history of the samples. Bars under no external static tension have no anomalous behavior in the range 100 to 2000 cps, but an extra (non-harmonic) resonance is found near 3000 cps. Previous shear measurements on polytetrafluorethylene showing the presence of mechanical resonance dispersions around 400 cps are thus substantiated by the present work. The failure of certain investigators to observe the dispersion is attributed to the fact that insufficient attention was paid to the static stress conditions under which their tests were conducted.

Quantitative analysis of the results obtained from transverse vibrations of statically loaded bars is not simple, but *Bodner* (9) has shown that the extra resonances can be accounted for by a model similar to that used by *Fitzgerald* (1–7) in analyzing his complex shear compliance results. Since only the total response is obtained (equivalent to the absolute compliance, J) instead of the components (J' and J'') of the complex compliance, less information is available from this type of measurement. On the other hand it is a good method of determining the effect of residual stresses alone since, unlike the shear method of *Fitzgerald*, tests can be made with no external or applied static stresses.

Acknowledgements

This work was supported, in part, by grants from the National Science Foundation.

Summary

Polytetrafluorethylene rods in transverse vibration exhibit sharp non-harmonic resonances when subjected to a static tensile stress during vibration. The extent and location of the resonances are critically dependent on the exact static stress state and history of the rods. Rods under no external tension have no anomalous behavior in the range 100 to 2000 cps, but under static tension varying from 1.5×10^5 to 3.0×10^6 dynes/cm^2 (2.2 to 44 psi) sharp resonances appear in the vicinity of 400 cps. The mechanical resonance dispersions in complex shear compliance previously reported by *Fitzgerald* are thus substantiated by the present work. The failure of certain other investigators to observe the dispersion in polytetrafluorethylene is attributed to the fact that insufficient attention was paid to the static stress conditions in their tests.

Zusammenfassung

Polytetrafluoräthylen-Streifen zeigen bei transversaler Schwingung scharfe nicht-harmonische Resonanzen, wenn sie während der Vibration einem statischen Zug unterworfen sind. Intensität und Lage der Resonanzen hängen kritisch vom statischen Spannungszustand und der Geschichte der Proben ab. Proben unter keiner äußeren Spannung zeigen im Bereich von 100 – 200 Hz kein anomales Benehmen, doch erscheinen bei statischer Belastung zwischen $1{,}5 \times 10^5$ zu $3{,}0 \times 10^6$ dyn/cm^2 scharfe Resonanzen in der Nähe von 400 Hz. Die mechanische Resonanzdispersion der komplexen Scherungsnachgiebigkeit, früher von *Fitzgerald* mitgeteilt, werden mit der vorliegenden Arbeit bestätigt. Daß anderen Bearbeitern die Beobachtung der Dispersion bei Polytetrafluoräthylen mißlungen ist, ist der Tatsache zuzuschreiben, daß den statischen Spannungszuständen in ihren Proben ungenügende Rechnung zuteil wurde.

References

1) *Fitzgerald, E. R.*, J. Chem. Phys. **27**, 1180 (1957).

2) *Fitzgerald, E. R.* and *M. T. Watson*, J. Acous. Soc. Amer., (to be published).

3) *Fitzgerald, E. R.*, J. Appl. Phys. **29**, 1442 (1958).

4) *Fitzgerald, E. R.*, Phys. Rev. **108**, 690 (1957).

5) *Fitzgerald, E. R.*, Phys. Rev. **112**, 765 (1958).

6) *Fitzgerald, E. R.*, Phys. Rev. **112**, 1063 (1958).

7) *Fitzgerald, E. R.*, J. Chem. Phys. **32**, 771 (1960).

8) *Fitzgerald, E. R.* and *J. D. Ferry*, J. Colloid Sci. **8**, 1 (1953).

9) *Bodner, S. R.*, Proc. Soc. of Rheology (to be published) and Tech. Report No. 16, Div. of Engr., Brown University, Nonr-562 (20) (16).

10) *Illers, K. H.* and *E. Jenckel*, Kolloid-Z. **160**, 7 (1958).

11) *Leonard, R. W.*, Paper N8, 58th Meeting of Acous. Soc. of Amer., Oct. 22–24, 1959.

12) *Kline, D. E.*, J. Polymer Sci. **22**, 449 (1956).

13) *Woodward, A. E.* and *J. A. Sauer*, Fortschr. Hochpolym. forschg. **1**, 114 (1958).

14) *Sauer, J. A.* and *A. E. Woodward*, Rev. Mod. Phys. **32**, 88 (1960).

15) *Fitzgerald, E. R.*, Amer. Chem. Soc. Meeting, Cleveland, Ohio, April 12, 1960.

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen

Über die Beweglichkeit der Phenylkerne im amorphen Polystyrol[1])

Von R. Kosfeld

Mit 6 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 22. Juni 1960)

Gestalt und Breite der Adsorptionslinien im kernmagnetischen Resonanzexperiment werden durch molekulare Bewegungsvorgänge wesentlich beeinflußt. Die aus experimentellen Kurven erhaltenen Daten lassen sich aus Modellvorstellungen berechnen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Werte kann Aufschluß geben über die Änderung der molekularen Beweglichkeiten. Der komplizierte Aufbau makromolekularer Stoffe macht eine eindeutige molekulare Zuordnung der experimentell erfaßten Bewegungsvorgänge vielfach schwierig. Untersucht man die Änderung der Linienbreite mit der Temperatur beim Polystyrol und einigen p-substituierten Polystyrolen, so beobachtet man die in Abb. 1 wiedergegebenen Abhängigkeiten[2]).

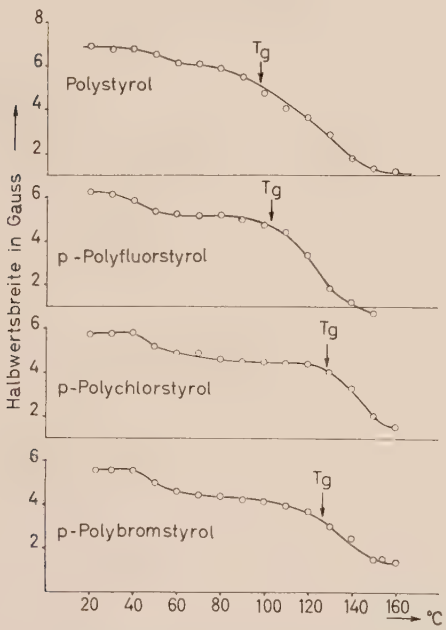


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite substituierter Polystyrole

Neben einem deutlichen Ansteigen der Einfriertemperatur in der Reihenfolge der Substituenten: H, F, Cl, Br wird im glasigen Zustand bei etwa 50° C eine weitere Stufe beobachtet, die auf eine innermolekulare Bewegungsänderung hinweist. Da bei der Einfriertemperatur die mikrobrownsche Bewegung der Hauptketten zum Erliegen kommt, wird den seitständigen Phenyl-

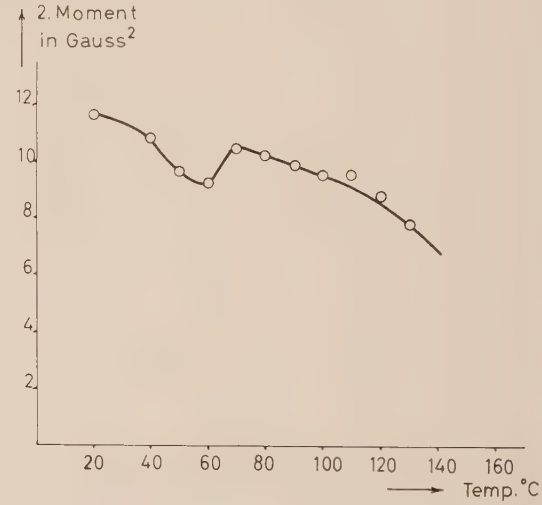


Abb. 2. Abhängigkeit des 2. Moments von Polystyrol von der Temperatur

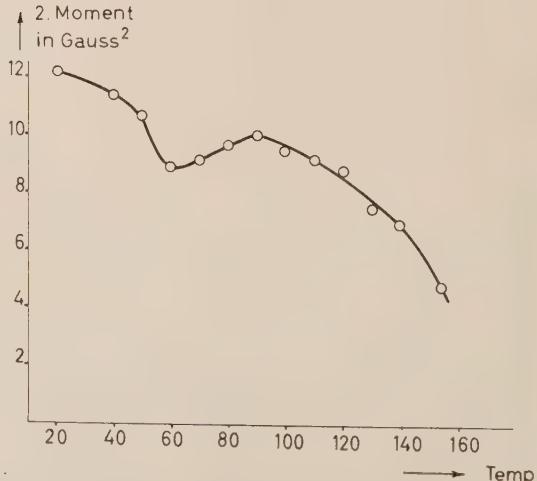


Abb. 3. Abhängigkeit des 2. Moments von p-Polychlorstyrol von der Temperatur

[1]) Vorgetragen am 4. 5. 1960 in Bad Nauheim in der Sitzung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren".

[2]) Herr Dr. *Braun*, Institut für organische Chemie an der Universität Mainz, stellte uns freundlicherweise die substituierten Polystyrole zur Verfügung.

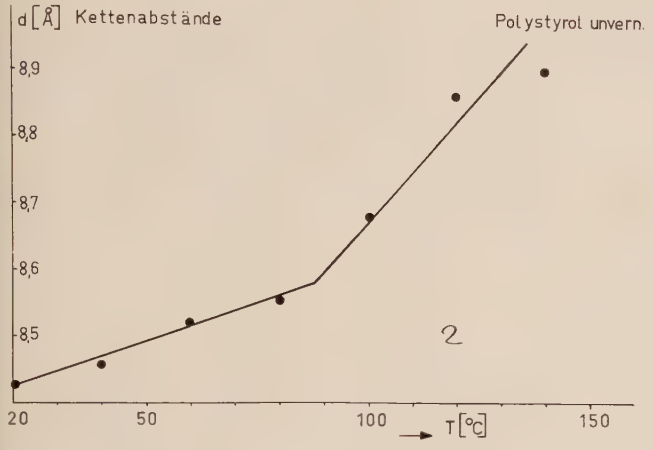


Abb. 4. Abhängigkeit der mittleren *Bragg*schen Abstände für die Hauptketten des Polystyrols von der Temperatur

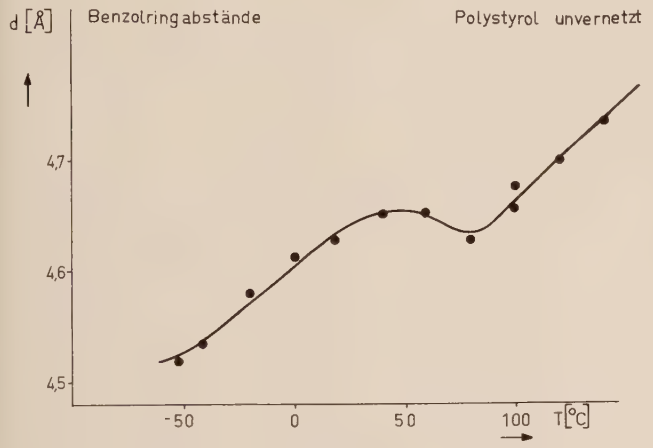


Abb. 5. Abhängigkeit der mittleren *Bragg*schen Abstände für die Phenylkerne des Polystyrols von der Temperatur

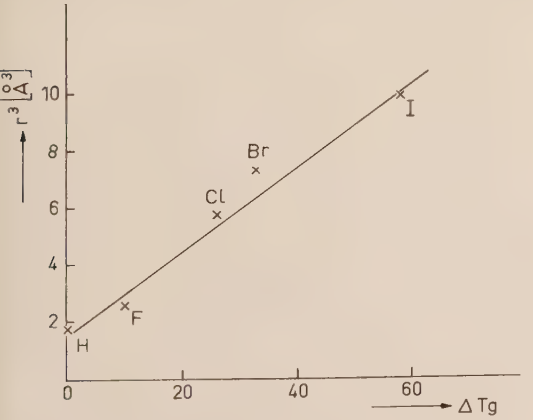


Abb. 6. Die Erhöhung der Einfriertemperatur ΔT_g (in Bezug auf die Einfriertemperatur des reinen Polystyrols) in Abhängigkeit vom Volumen des Substituenten

gruppen ein wesentlicher Anteil an dieser Bewegungsänderung zugesprochen (1).

Einen guten Einblick in molekulare Abstandsänderungen liefert die Temperaturabhängigkeit des 2. Moments. In Abb. 2 ist diese Abhängigkeit für Polystyrol und in Abb. 3 für p-Polychlorstyrol wiedergegeben. Die Erhöhung des 2. Moments im Einfrierbereich weist auf die Festlegung der Hauptkettenbeweglichkeit hin. Im Temperaturbereich um 60° C tritt eine Abnahme des 2. Moments auf. Hieraus kann entnommen werden, daß in diesem Temperaturbereich die mittleren Abstände der Phenylkerne größer werden. Bei weiterer Temperaturerniedrigung verringern sich die mittleren Abstände wieder[3]). Dieser Befund kann durch Röntgenstreuungsmessungen gestützt werden (2). Untersucht man das Temperaturverhalten des Polystyrols röntgenographisch genauer, so findet man für den mittleren *Bragg*schen Hauptkettenabstand den in Abb. 4 wiedergegebenen Verlauf und für den mittleren *Bragg*schen Phenylkernabstand den in Abb. 5 dargestellten Verlauf[4]). Bemerkenswert ist die scheinbare Zunahme des Phenylkernabstandes im Bereich um 60° C. Dieses Ergebnis stimmt mit den kernmagnetischen Resonanzabsorptionsmessungen gut überein. Das in mechanischen Dämpfungsmessungen beobachtete β-Maximum (3, 4) ist demnach auf thermisch bewirkte Platzwechsel der Phenylkerne im Polystyrol zurückzuführen.

Wie eingangs schon erwähnt, ist das starke Ansteigen der Einfriertemperatur bemerkenswert. Die Erhöhung der Einfriertemperatur kann im wesentlichen auf die Wirksamkeit sterischer Effekte durch die Substituenten zurückgeführt werden. Dieses Ergebnis wird durch die etwa lineare Er-

[3]) Diese Temperaturabhängigkeit des 2. Moments ist auch bei *W. P. Slichter*, Makromol. Chem. **34**, Sonderband 1, 67 (1959) deutlich zu erkennen, aber nicht beachtet worden. Siehe auch: *W. P. Slichter*, SPE-Journ. **15**, 303 (1959).

[4]) Für flüssige und glasige Strukturen ist zur Berechnung der räumlichen Abstände die *Bragg*sche Gleichung nicht streng gültig. Die so erhaltenen Abstände sind kleiner als die durch *Fourier*-Analyse ermittelten Abstände. Genauere Untersuchungen werden z. Z. durchgeführt.

höhung der Einfriertemperatur mit der Raumerfüllung des Substituenten, die durch ihre *van der Waals*schen Radien repräsentiert wird, unterstützt. In der Abb. 6 ist die Erhöhung der Einfriertemperatur ΔT_g (in Bezug auf die Einfriertemperatur des reinen Polystyrols) gegen die 3. Potenz des *van der Waals*schen Radius aufgetragen. Die Bedeutung des sterischen Effektes ist deutlich zu erkennen.

Ich danke Herrn Dr. *H. G. Kilian* für die röntgenographischen Messungen. Frau *A. Gehrke* danke ich für die Mitarbeit bei der Durchführung und Auswertung der Messungen.

Zusammenfassung

Bei der glasigen Erstarrung des Polystyrols beobachtet man in der Linienbreite eine deutliche Stufe bei 100° C. Eine weitere, aber schwächere Stufe tritt um 50° C auf. Im Einfrierbereich zeigt das 2. Moment einen ähnlichen Verlauf wie die Linienbreite. Jedoch tritt zwischen 40° C und 60° C ein deutliches Minimum beim 2. Moment auf. Dieser Effekt wurde auch bei verschiedenen p-substituierten Polystyrolen beobachtet und auf die in diesem Temperaturbereich noch vorhandene Beweglichkeit der seitständigen Phenylgruppen zurückgeführt.

Durch röntgenographische Messungen wird dieser Befund unterstützt.

Schrifttum

1) *Illers, K. H.* und *E. Jenckel*, Kolloid-Z. **165**, 73 (1959).

2) *Krimm, S.* und *A. V. Tobolsky*, Text. Res. J. **21**, 805 (1951).

3) *Schmieder, K.* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **134**, 157 (1953).

4) *Illers, K. H.* und *E. Jenckel*, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 753 (Köln-Opladen 1959).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten. Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller****, Marburg/L., Georg-Voigt-Str. 1⁰.*

Herausgeber und Verlag

Aus den Farbwerken Hoechst A. G. vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt a. M.-Höchst

Über die Kristallisation von Poly-4-methylpenten-1 aus der Schmelze

Von H. J. Leugering

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Juli 1960)

In den letzten drei Jahren wurde in der Literatur wiederholt über die Bildung von Einkristallen aus verdünnten Lösungen makromolekularer Stoffe berichtet (1–6). Für die mechanischen und sonstigen physikalischen Eigenschaften der partiell kristallinen Polymeren ist die Morphologie von großer Bedeutung. Es ergibt sich daher die Frage, ob auch bei der allgemein zu beobachtenden sphärolitischen Kristallisation dieser Substanzen aus der Schmelze primär mit der Bildung von Einkristallen zu rechnen ist. Es sind im Falle des Polyäthylens bereits Beobachtungen bekannt geworden, die darauf hinweisen, daß bei der Kristallisation aus der Schmelze Feinstrukturen in Form geschichteter Ebenen von annähernd gleichmäßiger Dicke auftreten (3, 5), die große Ähnlichkeit mit den an Einkristallen beobachteten Schichtstrukturen aufweisen. Eine direkte Bildung größerer, gut ausgebildeter Einkristalle aus der Schmelze makromolekularer Stoffe ist bisher nicht beschrieben worden (6).

Es wurden nun bei der isothermen Kristallisation von mit *Ziegler*-Kontakten hergestelltem Poly-4-methylpenten-1 aus der Schmelze bei 215–230° (je nach Molgewicht) unter dem Lichtmikroskop die Bildung regelmäßig geformter, quadratischer Strukturen beobachtet, die rein äußerlich größte Ähnlichkeit mit den von *Frank, Keller* und *O'Connor* aus verdünnter Lösung erhaltenen Einkristallen (4) aufweisen. Abb. 1 (Vergrößerung 200×) zeigt ein Beispiel für die Bildung der quadratischen Wachstumsformen. Zur Herstellung dieses Präparates wurde eine kleine Probe der Substanz zwischen Deckgläsern bei 280° C aufgeschmolzen und bei 228–229° etwa 10 min kristallisieren gelassen. An-

Abb. 1. (Vergrößerung 200× ; Phasenkontrast)

schließend wurde das Präparat in Eiswasser abgeschreckt. Die Aufnahme wurde mit der Phasenkontrasteinrichtung bei Raumtemperatur erhalten.

Zur Abschätzung des Molgewichtes wurden – um jede Unsicherheit wegen eines etwaigen thermischen Abbaues bei der Präparatherstellung auszuschalten – eine Anzahl derartiger Präparate hergestellt; an den gewonnenen Folien wurden Viskositätsmessungen in üblicher Weise (0,1% in Dekalin bei 135° C) durchgeführt. Es ergab sich $\eta_{red} = 2{,}50$, so daß angenommen werden kann, daß das Molgewicht sicher größer als 100000 ist. Der Kristallitschmelzpunkt lag bei 234 ± 0,5° C. Ein anderes, thermisch auf $\eta_{red} = 0{,}58$ abgebautes Produkt zeigte einen Kristallitschmelzpunkt von 232 ± 0,5° C; bei diesem Präparat mußte eine Kristallisationstemperatur von 215–220° C eingehalten werden, um etwa die gleiche Kristallisationsgeschwindigkeit zu erhalten.

Das Bemerkenswerte ist nun, daß neben der quadratischen Struktur auch kugelförmige, sphärolithische Gebilde entstehen, die aus radial verlaufenden Fibrillenbündeln aufgebaut sind (Abb. 2, Vergrößerung 45×, Durchlicht; während der Kristallisation aufgenommen). Die Bildung der quadratischen Struktur findet vorwiegend bei langsamer Kristallisation statt; bei rascher Abkühlung erhält man nahezu ausschließlich Sphärolithe. Auch Zwischenstufen zwischen Quadraten und Sphärolithen lassen sich beobachten. (Weitere Einzelheiten sollen in einer in Kürze erscheinenden Veröffentlichung mitgeteilt werden.)

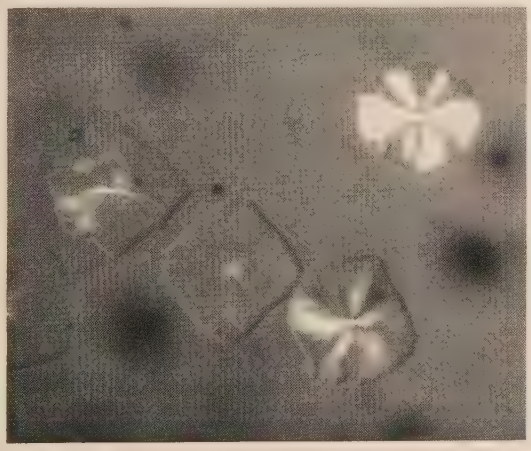


Abb. 2. (Vergrößerung 45×; Durchlicht, Polarisationsfilter ca. 85° gekreuzt)

Auch aus konzentrierten Lösungen von Poly-4-methylpenten-1 (z. B. aus einer 20%igen Lösung in 1,2,4-Trichlorbenzol; bei ca. 110° C) erhält man Strukturen der beschriebenen Art, wobei sich leicht besonders große Exemplare gewinnen lassen. Durch Verdünnen der heißen Lösung mit kaltem Trichloräthylen läßt sich die Kristallisation abstoppen, und man erhält eine Suspension, aus der sich Präparate für die licht- oder elektronenmikroskopische Untersuchung herstellen lassen.

Während der Kristallisation zeigen die Quadrate im Anfangsstadium ihres Wachstums zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern kein Malteserkreuz; erst zu einem späteren Zeitpunkt erkennt man im durchfallenden Licht die Bildung diagonal verlaufender wulstartiger Verdickungen, aus denen sich nach außen hin Fibrillenbündel bilden. Diese verbreiten sich immer stärker und ergeben – vor allem bei rascher Kristallisation – eine sphärolithartige Struktur. Die Sphärolithe, die neben den Quadraten entstehen oder die sich aus diesen bilden, zeigen ein deutliches Malteserkreuz.

Von Interesse ist auch die Beobachtung, daß beim Wachstum der quadratischen Form mitunter ein sprunghafter Wechsel der Orientierung eintritt. Ähnliche Erscheinungen sind auch bei den schraubenförmigen Verdickungen bekannt, die bei den aus verdünnten Lösungen erhaltenen Einkristallen auftreten.

Es ist leicht möglich, aus Poly-4-methylpenten-1 unter geeigneten Kristallisationsbedingungen Präparate mit gut ausgebildeten quadratischen Strukturen von mehr als 0,2 mm Seitenlänge zu erhalten, an denen die Zusammenhänge zwischen Kristallmorphologie und physikalischem Verhalten untersucht werden können. Dehnungsversuche an derartigen Präparaten haben z. B. gezeigt, daß bei der Verformung der quadratischen Gebilde ähnliche Erscheinungen auftreten, wie sie bei Metall-Einkristallen beobachtet werden können.

Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen, die den Nachweis erbringen sollen, ob es sich bei den beschriebenen quadratischen Formen um Einkristalle handelt, sind in Vorbereitung.

Schrifttum

1) *Till, P. H.*, J. Polym. Sci. **17**, 447 (1957).
2) *Keller, A.*, Philos. Mag. **2**, 1171 (1957).
3) *Fischer, E. W.*, Z. Naturforschg. **12a**, 753 (1957).
4) *Frank, F. C., A. Keller* und *A. O'Connor*, Philos. Mag. **4**, 200 (1959).
5) Zusammenfassende Darstellung vgl.: *Stuart, H. A.*, Kolloid-Z. **165**, 3 (1959); *Keller, A.*, Z. Makromol. Chem. **34**, 1 (1959); Vgl. noch: *Badami, D. V.* und *D. H. Harris*, J. Polym. Sci. **41**, 540 (1959).
6) *Claver*, jr. *G. C.* und *R. Buchdahl*, J. Polym. Sci. **43**, 585 (1960).

From the Central Research Inst. Ube Industries, Ltd. (Ube Kosan Kabushiki Kaisha)
Ube-Shi, Yamaguchi-Ken (Japan)

Nuclear Magnetic Resonance Study on the Water in Set Cement

By K. Watanabe and T. Sasaki

With 3 figures

(Received July 24, 1960)

To study the hydration of cement and calcium silicate, nuclear magnetic resonance (NMR) absorption method was mainly used. In measurement, samples were cooled from room to liquid nitrogen temperature. The results obtained are as follows:

1. The water in set cement will be divided into three parts (*A*, *B*, and *C*) by the shape and line-width of the NMR curve which indicate the degree of restriction of water.

It seems that *A*, *B*, and *C* correspond to free, absorbed, and combined water, respectively.

Some of the experimental data are shown in fig 1–3

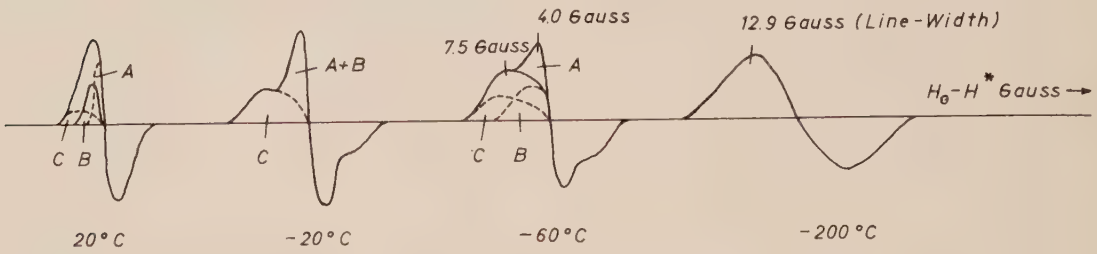


Fig. 1. NMR absorption curves of cement paste cured for 1 day

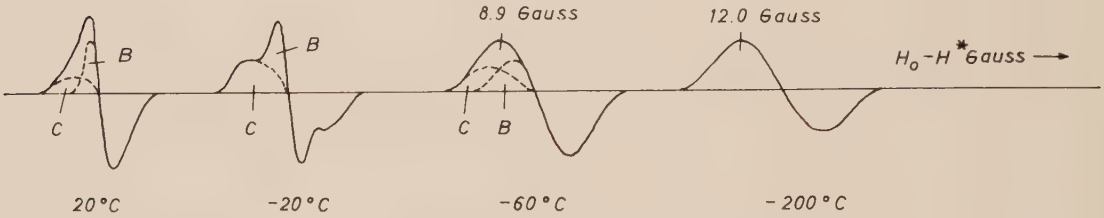


Fig. 2. NMR absorption curves of cement paste cured for 3 monthes

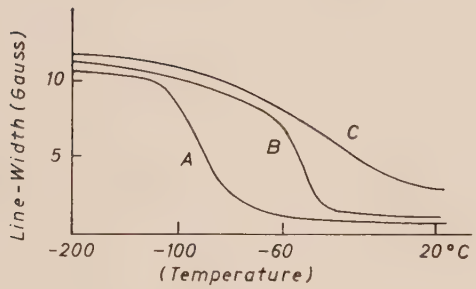


Fig. 3. Change in the line-width of each part (*A*, *B*, and *C*) during cooling

2. The peak corresponding to free water was decreased gradually with the increase in curing period, and in cement paste cured for 1 month a small peak of free water was observed.

3. In the paste cured for $\geqq 2$ monthes no peak of free water was observed, and it seems that the water in the paste consists mainly of combined, and absorbed water.

4. The amount of combined water (*C* part) determined by the integration of NMR curve was compared with those obtained by the method of *Powers*. It was found that there are slight differences between these results.

5. The results obtained by the measurement of the vapor pressure of cement paste showed similar tendency to those obtained by NMR experiment.

Some of the experimental data are shown in fig. 1–3.

Buchbesprechungen

Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 8. Auflage von *J. Eggert*-Zürich, *L. Hock*-Gießen und *G. M. Schwab*-München. XII, 981 Seiten mit 255 Abbildungen, zahlreichen Tabellen und 3 Beilagen (Stuttgart 1960, S. Hirzel Verlag). Preis: geb. DM 72,—.

Der „*Eggert*" – unter diesem Namen ist das jetzt in der 8. Auflage erschienene „Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung" international bekannt, und es wird wohl so bleiben, obwohl für den Inhalt jetzt drei Verfasser, außer *Eggert* noch *Hock* und *Schwab*, verantwortlich zeichnen.

Gegenüber der letzten Auflage ist das Werk stark umgestaltet worden. Nicht nur sind die damals in einer Sonderbeilage gedruckten Neuerungen in den Text eingearbeitet, sondern wesentliche Abschnitte sind weitgehend neu gefaßt worden. Dabei sind die Verfasser bemüht, in den einzelnen Gebieten den neuesten Stand der Wissenschaft zu vermitteln.

Die Menge des Stoffes, der geboten wird, ist für die 845 Seiten Text ungeheuerlich, und es ist schon ein Kunststück, wie es die Autoren fertiggebracht haben, den Inhalt gegenüber früher so stark zu erweitern bei nur um 20% vergrößertem Umfange. Es gibt kein Gebiet, ja wohl keinen Begriff, der mit der physikalischen Chemie zusammenhängt oder sie nur tangiert, der im „*Eggert*" nicht erwähnt ist. Daß dabei die Darstellung nicht immer tiefschürfend sein kann und daß man mitunter Mühe hat, den roten Faden nicht zu verlieren, ist wohl jedem klar, der, sei es im Vortrag oder sei es schriftlich, versucht hat, Stoffülle und gründliche Darstellung bei gegebenen „Randbedingungen" zu vereinen. Das sehr umfangreiche und in diesem Umfange sehr begrüßenswerte Literaturverzeichnis macht es allerdings jedem Benutzer des Buches leicht möglich, sich die Spezialliteratur herauszusuchen und dadurch die gewünschte Tiefe zu erreichen. Dabei erhebt sich die Frage, ob von dieser Möglichkeit in

Zukunft nicht noch mehr Gebrauch gemacht, also der Inhalt straffer gefaßt werden sollte, zumal auf den Gebieten, auf denen bei elementarer Darstellung leicht Mißverständnisse entstehen, da dadurch lediglich ein „Wissen um", nicht aber ein „Verstehen von" erreicht werden kann. Nicht ganz einleuchtend erscheint dem Referenten auch die Trennung der Thermodynamik in Einführung und in chemische Thermodynamik sowie die Behandlung der reinen und Mischphasen außerhalb der Thermodynamik, da doch gerade die auf diesem Gebiet gültigen Gesetzmäßigkeiten sich mit Hilfe der Thermodynamik so einleuchtend begründen lassen.

Unverändert geblieben gegenüber früher und daher auch so zu loben, wie das schon oft geschehen ist, ist die einprägsame Art der Darstellung, die ohne Zweifel viel zur Beliebtheit des „*Eggert*" bei den Chemie-Studenten beigetragen hat. Wenn Probleme anhand von eingehend durchgerechneten Beispielen klar gemacht werden, so werden sie verstanden, und das geschieht erfreulicherweise öfters bei grundsätzlichen Fragen. Angenehm fällt auch auf, daß die Leistungen der Pioniere der physikalischen Chemie nicht vergessen, sondern ihrem Verdienst entsprechend gewürdigt werden. Es fehlt, wie das heute leider in modernen Lehrbüchern öfters der Fall ist, keiner der Namen der Klassiker, die zur Entwicklung der physikalischen Chemie wesentlich beigetragen haben.

Alles in allem wird das Neuerscheinen des „*Eggert*" sehr begrüßt werden, und zu den alten Freunden werden viele neue hinzukommen.

H. Staude (Frankfurt a. M.)

Polarographische Arbeitsmethoden. Von *M. von Stackelberg*-Bonn (Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften). Unveränderter Nachdruck. X, 478 Seiten mit 113 Abbildungen und einigen Tabellen (Berlin 1960, Walter de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 38,—.

„*Der Stackelberg*" ist auch heute noch ein unentbehrliches Hilfsmittel des polarographisch arbeitenden Chemikers, obwohl die deutsche Literatur über die Polarographie etwas reichhaltiger geworden ist, als sie es beim Erscheinen der „Polarographischen Arbeitsmethoden" gewesen ist. Für die Beliebtheit dieses Buches spricht die Notwendigkeit einer neuen Auflage. Sie ist leider nur ein unveränderter Nachdruck der ersten, so daß sich eine Besprechung des Inhaltes erübrigt. Dieser ist bereits bei der Rezension der ersten Auflage (vgl. diese Zeitschrift **123**, 152 (1951)) genügend gewürdigt worden. Die polarographischen Arbeitsmethoden wurden jedoch in den letzten Jahren in vielfältiger Weise weiterentwickelt, so insbesondere auf dem Gebiet der Tastpolarographie, der oszillographischen Polarographie, der Wechselstrompolarographie, der „square wave"-Polarographie u. a. Es ist daher bedauerlich, daß der Verfasser die neue Auflage nicht durch die Besprechung zumindestens dieser wichtigsten modernen Methoden erweitert und diese dadurch einem größeren interessierten Fachkreise näher gebracht hat. Eine Weiterführung des Kapitels über die polarographische Literatur bis auf den derzeitigen Stand war bei dem starken Anwachsen der Zahl der polarographischen Arbeiten in den letzten Jahren in einer Neuauflage wohl nicht mehr zu erwarten, wenn dieses Buch sein bisheriges, für den Laborgebrauch so handliches Format behalten sollte. Trotzdem sind die „Polarographischen Arbeitsmethoden" auch weiterhin gerade für den Anfänger auf diesem Gebiet besonders zu empfehlen, und auch der Fortgeschrittenere wird manche sehr wertvolle Anregung daraus entnehmen können.

H. Hahn (Würzburg)

Methoden zur chemischen Analyse von Gummimischungen. Von *H. E. Frey*-Chicago/Ill. Mit einem Beitrag von *K. E. Kress*. 2. Auflage. VIII, 169 Seiten mit 26 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 19,80.

Die vorliegende Sammlung von Analysenverfahren für Gummimischungen ist bereits nach ihrer ersten Auflage in vielen Laboratorien der kautschukverarbeitenden Industrie zu einem wesentlichen Hilfsmittel geworden. Es ist daher zu begrüßen, daß Autor und Verlag sich bemüht haben, eine zu große „Alterung" des Büchleins zu vermeiden und neueren Erfahrungen auf dem Gebiet der Gummianalyse durch eine 2., ergänzte Auflage Rechnung zu tragen. Dabei wurden einige Abschnitte, wie etwa der über „Beschleuniger und Alterungsschutzmittel" durch Einfügen der Arbeit über papierchromatographische Trennungen, nicht unwesentlich erweitert, und außerdem wurde der Sammlung auch ein ganz neues, von *K. E. Kress* ausgearbeitetes Kapitel über ultraviolett- und infrarotspektrometrische Verfahren hinzugefügt. Vielleicht hätte man dabei daran denken sollen, auch die herkömmlichen Verfahren zur quantitativen Bestimmung, etwa von Vulkanisationsbeschleunigern, stärker als bisher zu berücksichtigen. Das Büchlein könnte dann durchaus mehr sein als nur eine „Hilfe für Laboratoriumspersonal", als die es freilich gedacht ist und zweifellos auch gute Dienste leistet.

M. Cherubim (Utfort-Eick)

Theorie der elastischen Verformung. Von *W. Müller*-München (Mathematik und ihre Anwendungen in Physik und Technik, Reihe A, Band 27). XI, 327 Seiten mit 73 Abbildungen (Leipzig 1959, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG). Preis: geb. DM 31,50.

Das vorliegende Werk entstand aus Vorlesungen, die der Verf. an der Universität München gehalten hat. Zur mathematischen Darstellung wird von den in der Vektor- und Dyadenlehre eingeführten abkürzenden Rechnungsmethoden Gebrauch gemacht. Dabei wurde im wesentlichen die in dem Buche von *M. Lagally* „Vektorrechnung" entwickelte Symbolik zugrunde gelegt.

Im allgemeinen 1. Teil kam es besonders darauf an, die Verzerrungs- und Spannungsdyade sowie ihre Beziehungen möglichst vollständig zu behandeln, wobei auf Anschaulichkeit der größte Wert gelegt wurde. Unter Beschränkung auf den Fall idealer Isotropie werden die Formänderungen zunächst unabhängig von den Kräften und Spannungen und schließlich die Beziehungen zwischen Verformung und Spannung in weitgehender Allgemeinheit entwickelt. Im 5. bis 7. Kapitel sind die allgemeinen Arbeits- und Energiesätze, ferner die grundlegenden Minimaltheoreme und die *Castigliano-Maxwell*schen Sätze entwickelt worden, die einen unmittelbaren Zugang vermitteln zu den im 2. Teil behandelten elastomechanischen Sonderproblemen. Hierunter wird eine große Zahl von Einzelproblemen insbesondere aus der Torsions- und Biegungslehre behandelt (Kap. 9–17), wie die Verdrehung zylindrischer Stäbe, die Biegungstheorie der dünnen Platten und Platten mit krummliniger Begrenzung, Biegungstheorie der rechteckigen Platten, rechteckige Platten mit unstetiger oder Punktbelastung,

weitere geradlinig begrenzte Plattenformen, Anwendungen der Schalentheorie und Probleme der elastischen Stabilität. In den beiden letzten Abschnitten über Schwingungsprobleme und Wellenerscheinungen wird nur zum Zwecke einer Übersicht eine kleine Auswahl charakteristischer Probleme betrachtet, wie z. B. die schwingende Saite, die schwingende Membran, die *Maxwell*schen Gleichungen und die *Kirchhoff*sche Formel der Wellentheorie.

Die vorliegende Darstellung ist keine leichte Lektüre, jedoch bietet sie dem mitgehenden Leser die Möglichkeit, mit Hilfe der gegebenen Methoden und Formeln die Beantwortung vieler angrenzender Fragen selbständig weiter zu verfolgen.

K. Wisseroth (Ludwigshafen a. Rh.)

Handbuch der Staubtechnik, Band 2: Staubtechnologie. Von *R. Meldau.* 2. Auflage. XI, 435 Seiten mit 133 Tafeln mit 431 Abbildungen und 26 Tabellen (Düsseldorf 1958, VDI-Verlag). Preis: geb. DM 61,—. (VDI-Mitglieder erhalten 10% Nachlaß.)

Der 2. Band des Handbuches der Staubtechnik „Staubtechnologie", liegt in überarbeiteter und erweiterter Form vor. Er schließt in Kapitelfolge, laufender Numerierung der Abbildungen und Zitate unmittelbar an den 1. Band an, der die Grundlagen der Staubtechnik und Staubforschung behandelt. Die Technik der industriellen Staubbehandlung muß nahezu alle Industrien interessieren, gelten doch heute dem – oftmals aussichtslosen – Kampf um die Reinhaltung der Luft alle Anstrengungen der Ingenieure, Physiker und Chemiker, und der Betrag, der für die Entstaubung ausgegeben werden muß, steht oft in keinem Verhältnis zum Wert der Produktion. Die Staubtechnik, vielfach forciert durch behördlichen Zwang, steht deshalb in einer stürmischen Entwicklung. Hierüber, aber auch über die Grenzen dieser Entwicklung einen Überblick gegeben zu haben, ist das Verdienst des Verfassers. Das Buch gliedert sich in 8 Hauptabschnitte, deren Inhalt ohne Kenntnis der Unterabschnitte nicht ohne weiteres erfaßt werden kann, weshalb es notwendig erscheint, Stichworte beizufügen: V. Staubteilchen (Herstellung geformter Staubteilchen, Staubmorphologie, Staubteilchen als Träger, radioaktive Stäube); VI. Staublagerungen (Fördermittel, Silos, Siebe, Mischer, Sintern, Fritten, Pressen, Staube als Kraftstoff); VII. Staubgase (mechanische und elektrische Entstaubung, Fliehkraftabscheider, Zyklone, Wäscher, Filter); VIII. Absaugung und örtliche Bindung; IX. Beispiele für Gesamtanlagen und Anlagen für Sonderzwecke; X. Verhütung von Staubentstehung und -einwirkung; XI. Prüf- und Meßeinrichtungen für Staubabscheider und deren Ergebnisse; XII. Stäube als Arbeitsmittel (Verstäubungsgeräte); XIII. Die Behandlung von Staubfragen durch Behörden und Gemeinschaften. – 666 Literaturangaben, eine Liste von Fachausdrücken in englisch und französisch, ein ausführliches Namen- und Sachregister, Verzeichnis einiger deutscher und ausländischer Spezialfirmen, Angaben zugehöriger DK-Zahlen vervollständigen das Buch, das in jede industrielle Bibliothek gehört, und das zu kennen jedem Betriebsleiter dringend empfohlen werden kann, weil weitaus die meisten Betriebe mit Staub- (und Abwasser)fragen zu kämpfen haben. Inhalt, Druck und Ausstattung machen es zu einem wertvollen und ungemein nützlichen Ratgeber. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter. Von *H. Jansen* und *L. Mackensen*-Bremen. Herausgegeben vom VDI und der GDChem. 2. Auflage der Jansenschen Rechtschreibung der naturwissenschaftlichen und technischen Fremdwörter. 276 Seiten (Düsseldorf und Weinheim 1959, VDI-Verlag und Verlag Chemie). Preis: geb. DM 17,—.

Daß 50 Jahre vergehen mußten, bis man sich zu einer Neubearbeitung von *Jansens* „Rechtschreibung der naturwissenschaftlichen und technischen Fremdwörter" entschließen konnte, war ein Versäumnis, mit dessen Folgen sich besonders der deutsprachige Chemiker noch lange wird auseinandersetzen müssen. Vielfältige Einzelbeispiele für die in der Zwischenzeit eingetretene große Verwirrung lassen sich leicht auffinden, wenn man die Schreibweise der Fachtermini in einigen wesentlichen Fachzeitschriften und Handbüchern miteinander vergleicht. In den wenigsten Fällen vermag man zu erkennen, ob man sich nach bestimmten (meist nur Verlags-) „Regeln" richtete oder – was gar nicht so selten ist – einfach den einzelnen Autor die Schreibweise festlegen ließ! Es ist zweifellos ein nicht hoch genug einzuschätzendes Verdienst von *L. Mackensen*, durch diese Zusammenstellung der „Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter" mit Angabe der Silbentrennung den Versuch gewagt zu haben, hier etwas Ordnung zu schaffen. Das Vorwort zeigt deutlich, mit welchen Schwierigkeiten er sich dabei auseinandersetzen mußte. Schließlich kann heute nicht mehr ein Einzelner die Terminologie eines so umfangreichen Fachgebietes festlegen, wie es vor allem die Chemie ist, und so betrachtete er wohl seine Funktion lediglich als die eines Sammlers. Im Gegensatz zu *Jansen*, der noch den Gesamtbereich der Naturwissenschaft und Technik erfassen wollte, beschränkte er sich dabei nur auf die Chemie und deren engste Grenzgebiete sowie allgemeine Technik. Er machte wohl das Beste aus der gegebenen Situation, aber doch läßt gerade sein Werk erkennen, wie dringend die Festlegung einer Fachterminologie seitens der Fachverbände ist. Daß man verbindliche Nomenklaturregeln aufstellen muß, das hat man längst erkannt, aber der Terminologie schenkt man kaum Beachtung. Nur so ist es zu erklären, daß die einzelnen Fachleute für gleiche Vorgänge oder Tätigkeiten ihres Sektors unterschiedliche Bezeichnungen wählen, sich in ihrer Hilflosigkeit vielfach furchtlos als „Sprachschöpfer" betätigen und sich dabei noch die geringsten Sorgen um die eventuelle Schreibweise machen. Warum aber haben es auch die entsprechenden Fachorganisationen bisher versäumt, Arbeitskreise für die Terminologie ihres engeren Aufgabenbereiches zu bilden? Warum ist das Interesse daran so gering, schließlich geht es doch darum, sich zu sichern, daß man auch „die gleiche Sprache spricht"? Es sei nur erwähnt, daß beispielsweise die junge Hilfswissenschaft „Dokumentation" von vornherein durch ihren „Arbeitsausschuß für Terminologie und Sprachfragen" sich vor solchen Gefahren schützte, und selbst sie, deren „Geschichte" nur zwei Jahrzehnte umfaßt, hat es heute schon schwer, die Entwicklung hier in der Hand zu behalten.

Am Inhalt des Werkes Kritik zu üben, erscheint dem Rezensenten unangebracht, gerade weil er die unglückliche Situation kennt. Es ist bestimmt nicht die Schuld des Verfassers, wenn er beispielsweise an Stelle des heute gebräuchlicheren Adjek-

tivs „kolloid" das historische „kolloidal" aufführt. Auch „Chemisorption" liest man heute häufiger als „Chemosorption". Nicht einzusehen ist auch, warum „colorimetrisch" zugelassen ist, „conductometrisch" dagegen offensichtlich nicht, obwohl beide Termini lateinischen Ursprungs sind. Warum führt man das englische „Dilatancy" auf, nicht dagegen das eingedeutschte „Dilatanz"? Gerade der Kolloidchemiker wird einiges vermissen: z. B. „Diasolyse", „difform", „Methorik", „Surfactant", „Taktosole", „Tensiometer", „Vitreosole" als kleine Auswahl. Es muß andererseits verwundern, daß man Wortkonstruktionen, wie „Emulgatormizelle" bringt, zumal man außerdem an anderer Stelle „Micelle" als vorzuziehende Schreibweise aufführt. Wie viele der aufgeführten Termini sind heute gar schon aus dem Sprachgebrauch verschwunden? Fragen muß man sich außerdem, warum gerade „Chef" oder gar „Chefpilot" ein wesentlicher technischer Terminus sein soll, zumal wenn die Ausrichtung des Werkes dem Sektor der Chemie gilt.

Zweifellos überwiegt aber das Positive des Werkes und das Wesentlichste ist die Tatsache seiner Existenz! Es ist zumindest ein Wegweiser und bildet eine geeignete Diskussionsgrundlage, auf der die Verantwortlichen aufbauen können. Mögen diese aber ihre Aufgabe erkennen!

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie. 39. Seiten (Weinheim 1959, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 3,—.

Die von der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie 1953 in den offiziellen Sprachen der Union (Englisch und Französisch) veröffentlichten „Versuchsweise Richtsätze für die Anorganiche Nomenklatur" wurden von einer unter der Leitung von *H. Remy* stehenden, aus deutschen, österreichischen und schweizer Fachleuten gebildeten Kommission für den Gebrauch im deutschen Sprachgebiet aus der englischen Fassung übersetzt und teilweise angepaßt. Die hier veröffentlichten Richtsätze (gegliedert in „Element", „Formeln und Namen für Verbindungen", „Namen für Ionen und Radikale", „Kristalline Phasen variabler Zusammensetzung", „Säuren", „Salze und salzartige Verbindungen", „Koordinationsverbindungen und Komplexe", „Additionsverbindungen" und „Polymorphie") sind als die offizielle deutsche Fassung des Nomenklaturberichts zu betrachten, und diese Nomenklatur soll in Zukunft ausschließlich verwendet werden.

Es sei besonders auf die neue Schreibweise für „Oxyd" hingewiesen: Oxid steht nämlich im Einklang mit der Regel: „Ist der elektronegative Bestandteil einer Verbindung einatomig, so wird sein (vom lateinischen Wortstamm abgeleiteter) Name mit der Endung -id versehen und (im Deutschen) an den Namen des elektropositiveren Bestandteils angefügt". U. a. wird im *Gmelin*-Handbuch bereits diese Schreibweise verwendet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Punched Cards. Their Application to Science and Industry (Lochkarten, ihre Anwendung in Wissenschaft und Industrie). Von *R. S. Casey, J. W. Perry, Allen Kent* und *Madeleine Berry*. 2. Auflage. X, 697 Seiten mit 189 Abbildungen (New York 1958, Reinhold Publishing Corporation). Preis: geb. S 15.—.

Die junge Hilfswissenschaft „Dokumentation" hat im Laufe des letzten Jahrzehnts gerade auf dem Sektor der Chemie zusehends an Bedeutung gewonnen. Das ist nicht weiter verwunderlich, zumal die Chemie sich als eine der ersten Wissenschaften ihrer bediente (man denke nur an die 1830 erfolgte Gründung des „Chemischen Zentralblattes"). Natürlich mußte diese darin weiter bahnbrechend sein in einem Zeitalter fortschreitender Rationalisierung und Automatisierung. Es ist somit kein Zufall, daß viele der wesentlichsten Fortschritte bei der Entwicklung und Anwendung der Dokumentation Chemikern zu verdanken sind, so *Crane, Dyson, Kent, Opler, Pietsch*, um nur einige zu nennen.

Hinsichtlich des Anwachsens der Literatur mußte gerade den Einsatzmöglichkeiten von Lochkarten besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. 1951 wurde deshalb von *Perry* und *Casey* das erste Handbuch auf diesem Sektor zusammengestellt, das nunmehr in der 2. Auflage (mit *Kent* und *Berry* als Mitherausgeber) vorliegt: In 30 Einzelartikeln (gegliedert in fünf Kapitel: „Verfahren", „Anwendung", „Verschlüsselung und Klassifikation", „Zukünftige Möglichkeiten", „Bibliographie der Anwendung" [ca. 400 Publikationen sind hier aufgeführt]), die von einer Reihe von Fachleuten beigesteuert wurden, werden praktisch alle Fragen, die sich mit Prinzip, Anwendung und Entwicklungsmöglichkeit von Handlochkarten (Nadellochkarten, Sichtlochkarten, auch die „Uniterm-Cards" werden nicht ganz berechtigt hierzu gezählt) und Maschinenlochkarten befassen, diskutiert. Wie es bei heterogen strukturierten Handbüchern dieser Art leider unvermeidlich ist, treten natürlich auch eine Reihe von Überschneidungen und Wiederholungen auf, was aber die Qualität dieses Werkes nicht mindert. Es ist bedauerlich, daß den Einsatzmöglichkeiten der Handlochkarten bei der Auswertung von Forschungsergebnissen und im Einsatz als Literaturkartei im kleinen Bereich, z. B. als Hilfe für den einzelnen Industrie- und Forschungschemiker, nur wenig Raum gewidmet ist.

Besonders hinzuweisen ist auf den aufschlußreichen Beitrag von *E. Pietsch*, dem Direktor des *Gmelin*-Instituts, Frankfurt a. M.: „Bedeutung der mechanisierten Dokumentation für das *Gmelin*-Institut".

Dieses hervorragend ausgestattete Werk ist gerade auf dem Sektor der makromolekularen Chemie Tätigen in Industrie und Forschung dringend zu empfehlen, denn es vermag ihn auf viele Möglichkeiten hinzuweisen, die ihm rationellere Einsatzmöglichkeiten seiner Arbeitskraft und die Vermeidung fruchtloser Doppelarbeit sichern.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Allcott, Arnold: **Plastics Today — The Pageant of Progress.** XI, 115 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (London 1960, Verlag Oxford University Press). Preis: geb. 18 s.

Allen, E.-Gateshead: **Using Centrifugal Pumps.** XIV, 246 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (London 1960, Oxford University Press). Preis: geb. 30 s.

Andrews, R. D.-Cambridge: **Transactions of the Society of Rheology, Volume III.** 216 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1959, Interscience Publ. Inc.). Preis: geb. $ 6,75.

Buerger, Martin J.: **Crystal-Structure Analysis.** XVII, 668 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 18,50.

Emeléus, H. J.-Cambridge und *Sharpe, A. G.*-Cambridge: **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Volume 2.** VIII, 392 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Verlag Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 12,—.

von Engelhardt, W. (Hrsg.)-Tübingen und *J. Zemann*: **Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen, 2. Band: Der Porenraum der Sedimente.** VIII, 207 Seiten mit 83 Abbildungen und 39 Tabellen (Berlin-Wilmersdorf 1960, Springer-Verlag). Preis: brosch. DM 48,—.

Golding, Brage-Indianapolis: **Polymers and Resins — Their Chemistry and Chemical Engineering.** VIII, 744 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Princeton 1960, D. Van Nostrand Co, Inc.). Preis: geb. $ 15,—.

Haim, G.-London und *Rottner, Emil*-Frankfurt: **Polyäthylen-Halbzeug — Verarbeitung und Anwendung in der Technik.** 221 Seiten mit 182 Abbildungen (München 1960, Carl Hanser). Preis: geb. DM 28,—.

Hofmann, Helmut-Embsen, und *Jander, Gerhardt*-Berlin-Charlottenburg: **Qualitative Analyse** (Sammlung Göschen, Band 247/247a). 308 Seiten mit 5 Abbildungen und zahlreichen Tabellen (Berlin 1960, Walter de Gruyter). Preis: brosch. DM 5,80.

Mysels, Karol J.-Los Angeles: **Introduction to Colloid Chemistry.** XV, 475 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1959, Interscience Publ. Inc.). Preis: geb. $ 10,—.

Pangonis, William J. und *Heller, Wilfried*-Detroit: **Angular Scattering Functions for Spherical Particles.** 226 Seiten, Tabellen-Band (Detroit 1960, Wayne State University Press). Preis: brosch. $ 6,50.

Pimentel, George-Berkeley und *McClellan Aubrey L.*-Richmond: **The Hydrogen Bond.** XI, 475 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Reinhold Publishing, Corp.). Preis: geb. $ 11,40.

Seel, F.-Saarbrücken: **Grundlagen der analytischen Chemie, unter bes. Berücksichtigung der Chemie in wäßrigen Systemen.** 2. durchgesehene Auflage. 348 Seiten mit 41 Abbildungen und 53 Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 29,—.

Tobolsky, Arthur V.-Princeton: **Properties and Structure of Polymers.** IX, 331 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Verlag John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 14,50.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Alexander, H. (Inst. f. Metallphys., Göttingen). **Zur Interpretation elektronenmikroskopischer Kontraste bei der Durchstrahlung dünner Kristalle.** (Z. Metallkde. **51**, 202–209, 1960.)

Es ist möglich geworden, mit Hilfe des Elektronenmikroskops Gitterstörungen im Innern von Metallfolien zu beobachten.

Eine beugungsoptische Betrachtung erlaubt, die Bilder ohne mathematischen Aufwand zu interpretieren. Man hat dabei davon auszugehen, daß bei der Kürze der Elektronenwellen und der geringen Dicke der durchstrahlten Folien nur wenige Netzebenen bei der *Bragg*-Reflexion zusammenwirken. Als Beispiel für die Anwendung werden Stapelfehler und verschiedene Versetzungstypen diskutiert. *F. Peters* (Hagen/W.)

b) Physikalische Chemie

Fujita, H. (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Die Bestimmung des zweiten Virialkoeffizienten in Polymerlösungen durch Sedimentationsgleichgewichte.** (J. Physic. Chem. **63**, 1326–1328, 1959.)

Es wird eine Formel abgeleitet, um aus Messungen des Sedimentationsgleichgewichts den Wert des 2. Virialkoeffizienten zu berechnen. In vergleichbaren Systemen hat der so berechnete Virialkoeffizient den gleichen Wert wie der aus Lichtstreuungsmessungen erhaltene. Dies beweist, daß die Methode der Sedimentationsgleichgewichtsbestimmung auch erlaubt, unter bestimmten Bedingungen Aussagen über die thermodynamischen Eigenschaften von Polymerlösungen zu machen, die völlig den aus Lichtstreuungsmessungen gewonnenen Werten entsprechen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Krigbaum, W. R. u. *D. O. Geymer* (Dept. of Chem., Duke Univ., Durham, N. C., USA). **Thermodynamik von Polymerlösungen. Das System Polystyrol/Cyclohexan in der Nähe der Floryschen Theta-Temperatur.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1859 bis 1869, 1959.)

Lösungsaktivitäten des Systems Polystyrol-Cyclohexan wurden im gesamten Konzentrationsbereich ermittelt, und zwar durch Kombination von Messungen des osmotischen Drucks, der isothermen Destillation und Dampfdruckmessungen im Differentialmanometer. Drei verschiedene Polymerfraktionen wurden bei drei Temperaturen untersucht.

Bei der θ-Temperatur verhalten sich die Lösungen idealer, als man auf Grund der *Flory*schen Gleichung für das Gittermodell erwarten könnte. Folglich wird ein Minimum für die beiden Parameter χ der freien Energie benötigt. um die Aktivität auch bei geringen Polymerkonzentrationen darzustellen. Sowohl der zweite als auch der dritte Virialkoeffizient verschwinden beim θ-Punkt, da $\chi_2 = 1/2$ und $\chi_3 = 1/3$ bei dieser Temperatur werden.

Das von *Tompa* eingeführte Bändermodell gestattet eine sinnvolle Darstellung der gemessenen Entropiewerte der Verdünnung bis herauf zum Volumbruch 0,35. Bei höheren Konzentrationen steigen sowohl die Verdünnungswärmen als auch die Verdünnungsentropien stärker an, als nach dem *Flory*schen Modell zu erwarten wäre. während die freie Verdünnungsenergie normal verläuft.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Holló, M. u. *F. Guba* (Forschungsinst. d. Techn. Phys. d. Ungar. Akad. d. Wissensch., Budapest, Ungarn). **Die Anwendung des Elektronenmikroskopes in der Korrosionsforschung und in der Unter-**

suchung von Oberflächenschutzschichten. (Metalloberfläche **13**, 273–276, 1959.)

An Hand von 64 Schrifttumsnachweisen wird ein Überblick über die Möglichkeiten der Anwendung elektronenmikroskopischer Untersuchungen in der Korrosionsforschung und auf dem Gebiete des Oberflächenschutzes gegeben. Die wichtigsten Anwendungsgebiete sind:

Untersuchung des Lösungsprozesses und der Abbauerscheinungen der Metalloberflächen, morphologische Untersuchungen an chemisch, elektrolytisch und mechanisch geglänzten Metalloberflächen, Aufbau von durch anod. Oxydation hergestellten Deckschichten, Untersuchung der morphologischen Erscheinungen entlang von Korngrenzen zwecks Deutung der interkristallierten Korrosion, Untersuchung elektrolytisch geglänzter oder schwach geätzter Schliffe, Untersuchung galvanischer Überzüge. Hierbei erfolgte die Entdeckung neuer morphologischer Erscheinungen entlang der Kristallgrenzen.

F. Peters (Hagen/W.)

4. Kolloide Systeme

d) Assoziationskolloide

Anders, H. (Ludwigshafen). **Korrosionsprüfung von Anstrichen mit Hilfe von Aerosolen.** (Werkstoffe u. Korrosion **10**, 151–152, 1959.)

Die Verwendung echter Aerosole bietet für die Korrosionsprüfung von Schutzanstrichen gegenüber vielen Kurzzeitprüfungen Vorteile. Das Prüfverfahren entstammt den Methoden des Salz-Sprüh-Testes. Hierbei wird von einer Versprühung mit Düsen abgesehen und ein entsprechend konstruierter Aerosol-Apparat verwendet. wie er z. B. für die Raumlufterzeugung verwendet wird. Als Prüfmittel wird eine 0,05%ige NaCl-Lösung mit einem CO_2-Zusatz von 1 l/h empfohlen. Durch aggressive Gase wie CO_2, HCl, SO_2, NH_3 läßt sich die Korrosionsprüfung verschärfen.

F. Peters (Hagen W.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle

Vodrážka, Z., O. Mach, J. Čejka u. *J. Kořínek* (Inst. f. Hämatol. u. Bluttransf., Praha, ČSR). **Vergleich einiger chemischer und physikalisch-chemischer Eigenschaften von auf verschiedene Art hergestellten menschlichen γ-Globulinen.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **25**, 940–945, 1960.)

Nach neueren Methoden hergestellte γ-Globulin-Fraktionen wurden mit solchen nach der klassischen Äthanol-Fraktionierung isolierten hinsichtlich Reinheitsgrad, Zusammensetzung und Strukturstabilität verglichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vodrážka, Z., J. Salák u. *J. Čejka* (Inst. f. Hämatol. u. Bluttransf., Praha, ČSR.) **Acetylierung von menschlichem Serumalbumin.** (Coll. Czech.-Slov. chem. Comm. **25**, 946–953, 1960.)

Im Intervall 0–20 Mol/g Human-Serumalbumin wurden durch Essigsäureanhydrid und Keten nur Aminogruppen acetyliert, und zwar durch Keten völlig, durch Essigsäureanhydrid nur zu 85%. In letzterem Falle läßt sich ein höherer Acetylierungsgrad erreichen, wenn das Essigsäureanhydrid in Äthylacetat gelöst ist; dann ist jedoch das entstehende Produkt völlig wasserunlöslich. Bei der Acetylierung in wäßriger Lösung bleibt der Gewichtsmittelwert der Molekulargewichte der acetylierten Proteine im gesamten Konzentrationsbereich der Acetylierungsreagenzien unverändert, auch ändert sich die Viskosität nur wenig. In saurer Lösung ergibt sich eine Übereinstimmung zwischen den an Hand der Titrationskurven und der elektrophoretischen Beweglichkeiten berechneten Werte mit der analytisch bestimmten Zahl der Acetylgruppen. Auch die Verschiebung des isoionischen Punktes entspricht der Anzahl der blockierten Aminogruppen. Während der Acetylierung sinkt die polarographische Aktivität, sie verschwindet jedoch nicht völlig. Auch die Bindung von Zinkionen an das Serumalbumin in alkalischer Lösung wurde mittels der acetylierten Präparate untersucht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Dusenbury, J. H., C.-N. Wu u. *C. J. Dansizer*, Text. Res. Inst., Princeton, N. J., USA.) **Mechanische Eigenschaften von Federn und Daunenfasern. 2. Mitt.: Beschreibung und Arbeitsweise eines Vakuumvibroskops.** (Textile Res. J. **30**, 290–296, 1960.)

Um den Einfluß der Dämpfung durch die umgebende Luft zu untersuchen, wurden Titerbestimmungen mittels des Vibroskops sowie Messungen des Biege- und Torsionsmoduls sowohl im Vakuum wie unter verschieden hohem Luftdruck (klimatisiert) durchgeführt. Der Einfluß des Luftdrucks auf Titerbestimmung und Messung des Biegemoduls war gering, noch geringer war der Einfluß auf den Torsionsmodul. Der Einfluß einer Trocknung ist wesentlich größer.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Segal, L., J. J. Greely u. *C. M. Conrad* (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Betreffend die Terminologie für empirische Bestimmungen der Kristallinität.** (Textile Res. **30**, 404, 1960.)

Die Verfasser sind der Meinung, daß die Verwendung der Bezeichnung „Kristallinitäts-Index" (cristallinity index) und die zugehörige Abkürzung „CrI" entgegen der von *O. Ant-Wuorinen* in seiner Zuschrift („Correspondence Regarding Segal et al. Paper", Text. Res. J. **30**, 402–403, 1960) vertretenen Meinung nicht auf die von *O. Ant-Wuorinen* gegebene Definition beschränkt zu sein brauche; sie kündigen die Benutzung einer anderen Abkürzung an („X"). *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

White, R. H. u. *R. C. Newton* (Huyck Felt Co., Rensselaer, N. Y., USA). **Superkontraktion von Wollfasern. (Eine Meßmethode.)** (Textile Res. J. **30**, 326–327, 1960.)

Es wird eine photographische Vorrichtung beschrieben, welche die Superkontraktion spannungsfrei bei fünffacher Vergrößerung zu messen gestattet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Warfield, R. W. u. *M. C. Petree* (United States Naval Ordnance Lab., White Oak, Silver Springs, Md., USA). **Untersuchung von Polymerisation von Epoxyd-Polymeren durch Messungen des elektrischen Widerstandes.** (Polymer **1**, 178–184, 1960.)

Eine Methode zur Messung des elektrischen Volumen-Widerstandes wurde entwickelt, um den Verlauf der isothermischen Blockpolymerisation von wärmehärtbaren Polymeren während der gesamten Reaktion zu verfolgen. Einzelheiten werden angegeben für die Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeiten der isothermischen Polymerisation, der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des Polymers vor und nach der Polymerisation, sowie zur Bestimmung des Ausmaßes der Polymerisation. Die Übergangstemperatur in den Glaszustand ließ sich auf diesen Wege ebenfalls für das feste Polymer bestimmen. Zwei typische Epoxydpolymere wurden untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die Messungen des elektrischen Volumenwiderstandes hinsichtlich Geschwindigkeit und Ausmaß der Polymerisation der wärmehärtbaren Polymeren empfindlich sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Eder, T. (Wien). **Die Aufbereitung und Klassierung von Gießereisanden durch Schlämmverfahren.** (Gießerei **47**, 62–68, 1960.)

Nach grundlegenden Ausführungen über die Klassierung von Sanden wird der Begriff der Körnungsbreite erläutert, der aus den Körnungsgrößen abgleitet wird, die einen Rückstand von 10% und 90% auf dem Sieb ergeben. Der Quotient der Siebmaschengrößen ergibt dann die Körnungsbreite. Körnungsbreiten von 1,7 bis 2,0 werden als sehr gut, über 3,0 als ungünstig bezeichnet. Nach diesen Darlegungen wird das Verfahrensprinzip bei verschiedenen Ausführungen von Schlämmen erläutert. *F. Peters* (Hagen/W.)

Hofmann, F. (Schaffhausen, Schweiz). **Prüfverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Kornform und der Kornstruktur von Gießereisanden.** (Gießerei **47**, 49–56, 1960.)

Beschrieben werden Verfahren zur experimentellen Bestimmung der wirklichen und der theoretischen (auf Annahme der Kugelform aller Teilchen beruhenden) spezifischen Oberfläche von Sanden. Die so erhaltenen Werte erlauben die Berechnung des Eckigkeitskoeffizienten von Sanden, d. h. die zahlenmäßige Erfassung der Kornform. Die Zusammenhänge zwischen spezifischer Oberfläche und Kornfeinheit und -verteilung werden beschrieben. Für die auf diese Weise nicht meßbare Innenstruktur (Porosität der Sandkörner) wurde ein neues, einfaches Verfahren entwickelt zur Bestimmung des Flüssigkeitsaufnahmevermögens von Sanden. Die auf diese Weise erhaltenen Werte ergeben eine Möglichkeit zur genauen Bestimmung des sehr stark von der mineralogischen Beschaffenheit von Sanden abhängigen Verbrauchs an flüssigen Bindern und des formgerechten Wasserverbrauchs bei Tonbindung.

F. Peters (Hagen/W.)

15. Metallforschung

Piltz, H. H. (Inst. f. Werkst. d. TH Darmstadt). **Kavitation – Versuch einer Begriffsbestimmung und Beschreibung einiger Erscheinungen.** (Metalloberfläche **13**, B 137–140, 1959.)

Werkstoffkavitation wird im wesentlichen durch Flüssigkeitskavitation verursacht, wobei neben der Kavitationsneigung der Flüssigkeit auch die Kavitationsintensität von verschiedenen physikalischen Größen abhängig ist. Beim Kavitationsangriff können chemische und elektrochemische Vorgänge die physikalische Zerstörung außerordentlich beschleunigen. Für den Kavitationswiderstand eines Werkstoffes und seiner Oberfläche sind Härte, Festigkeit und Bearbeitungszustand weniger entscheidend als die Gefügestruktur.

F. Peters (Hagen/W.)

Schmid, G. u. *H. Steinhausen* (Inst. f. phys. Chem. u. Kolloidchem. d. Univ. Köln). **Entwicklung und Untersuchung eines Säurebades zum chemischen Glänzen von V_2A-Stahl.** (Metalloberfläche **14**, 1–6, 1960.)

Auf der Grundlage HCl-HNO_3-H_2O-H_3PO_4-CH_3OOH wurde ein zum chemischen Glänzen von V_2A-Stahl geeignetes Bad entwickelt. Mit Mischungen aus etwa 0,5 Mol HNO_3, 0,2 Mol HCl, 3,0 Mol H_2O, 0,5 Mol H_3PO_4, 0,5 Mol CH_3COOH wurde bei 65° und 15 Sch. Tauchdauer optimaler Glanz erzielt. Die genauen Abgrenzungen des Glanzgebietes sind durch Dreiecksdiagramme dargestellt. *F. Peters* (Hagen/W.)

Weiner, R. (Lab. f. Elektronenmikroskopie der Univ. Innsbruck, Österreich). **Zur Theorie der galvanischen Glanzbäder.** (Metalloberfläche **13**, 269 bis 273, 1959.)

Die Wirkung der in galvanischen Bädern als Glanzzusätze verwendeten Stoffe ist verschiedenartig. Durch wirksame Glanzzusätze werden die Stromspannungskurven der untersuchten Bäder teilweise nach positiveren und teilweise nach negativeren Werten verschoben. Meist werden in den üblichen Glanzbädern mehrere Zusätze gleichzeitig verwendet, wobei oftmals und gerade in den besonders gut und zuverlässig arbeitenden Glanzbädern Zusätze von entgegengesetztem Einfluß auf das Kathodenpotential enthalten sind.

Es ist anzunehmen, daß die Glanzwirkung von Zusätzen zumindest zwei verschiedene Ursachen haben kann. Die potentialerhöhende Wirkung wird durch Blockierung der Aktivstellen erklärt. Die Positivverschiebung des Kathodenpotentials kann durch partielle Aktivierung von exponierten Stellen an der Kathode erklärt werden. Eine andere Möglichkeit besteht in einer durch die Zusätze bewirkten Veränderung des Hydratationszustandes der abzuscheidenden Ionen im Bereich des kathodisch gebildeten Diffusionsfilmes. In den meisten Fällen dürfte die Annahme rein adsorptiver Erscheinungen an der Kathode abzulehnen sein, da die Wirkungen erst bei Vorhandensein erheblicher Stromdichten auftreten. *F. Peters* (Hagen/W.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

as Stichwort

Einführung

ennzeichnet einen Typ wissenschaftlicher Lite-
atur, der dazu dienen will, dem vielbeschäftigten
Vissenschaftler auf knappem Raum eine brauch-
are Übersicht über neue wissenschaftliche Er-
enntnisse und Probleme zu vermitteln. Dieser
yp ist auch für die Nachkriegsproduktion unseres
'erlages typisch geworden:

Einführung in die Ramanspektroskopie

Von Prof. Dr. J. Brandmüller-Bamberg und Dr. H. Moser-München

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 70)

Ca. XII, 400 Seiten mit zahlr. Abb. 1961. In Vorbereitung.

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

Von Dr. W. Brügel-Ludwigshafen

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 62)

3. Auflage. Ca. XII, 500 Seiten mit zahlr. Abb. 1961. In Vorbereitung.

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. G. Klages-Mainz

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 64)

XII, 279 Seiten mit 135 Abb. 1956. Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

Einführung in die Halbleiterphysik

Von Prof. Dr. H. A. Müser-Frankfurt am Main

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 68)

XVI, 237 Seiten mit 35 Abb. 1960. Brosch. DM 40,—, Ganzln. DM 43,—

Einführung in die Vektorrechnung

Von Prof. Dr. H. Sirk-Wien

VIII, 128 Seiten mit 60 Abb. 1958. Ganzln. DM 16,—

Einführung in die Stöchiometrie

Von Prof. Dr. P. Nylén-Stockholm und N. Wigren-Linköping

8./9. Auflage. XI, 239 Seiten. 1960. Kart. DM 20,—

DARMSTADT

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG

PHILIPS FACHBÜCHER

PHILIPS TECHNISCHE BIBLIOTHEK

Jetzt im Buchhandel:

entropie

Die Bedeutung des Entropiebegriffes und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik

Von Prof. J. D. Fast (1960)

(gr.–8°) 324 Seiten, 68 Abb., 26 Tabellen, Gln. DM 34,–

Aus dem Inhalt:

Der Entropiebegriff in der klassischen Thermodynamik – Die statistische Bedeutung des Entropiebegriffes – Anwendung des Entropiebegriffes – Quantenmechanik und Statistik – Die Entropie einatomiger Gase – Die Entropie zweiatomiger Gase.

Der Entropiebegriff, der in allen Zweigen der Physik, Chemie und Technik eine ebenso wichtige Rolle spielt wie der Begriff Energie, bereitet erfahrungsgemäß dem Verständnis Schwierigkeiten, und zwar sowohl während als auch nach dem Abschluß der akademischen Studien.
Diesen begrifflichen Schwierigkeiten ist es wohl zuzuschreiben, daß einer Reihe von Artikeln des Autors in der Philips Technischen Rundschau, in denen die Grundlagen des Entropiebegriffs nebst vielen Anwendungen auf ungewöhnlich instruktive Art und Weise zur Diskussion kamen, viel Interesse entgegengebracht wurde. Dieses Interesse kam, wie uns der Autor gelegentlich mitteilte, in vielen Briefen aus allen Teilen der Welt zum Ausdruck, in denen z. B. ein Leser bemerkte, er sei glücklich, hieraus Dinge, die er schon lange wußte, auch endlich begriffen zu haben.
Das genannte Interesse hat den Autor zum Schreiben dieses Buches angespornt. Darin werden auf elementare Weise die Grundlagen der Thermodynamik, der statistischen Mechanik und Quantenmechanik besprochen. Schwierige Fragenkomplexe werden an Hand anschaulicher Modelle deutlich gemacht, z. B. der Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit mit Hilfe roter und weißer Billardkugeln.
Nach der Behandlung der Grundlagen kommen viele Anwendungen zur Sprache. Diese beschränken sich nicht auf die Berechnung von chemischen Gleichgewichten oder des Wirkungsgrades von Wärmekraftmaschinen und Kälteanlagen, sondern erfassen auch das Gebiet der Physik und Chemie fester Stoffe, den Para- und Ferromagnetismus, die Erzeugung sehr tiefer Temperaturen, die innere Reibung, Ordnung und Ausscheidung in Metallen und die Ausstrahlung von Licht und Wärme. Schließlich werden noch so verschiedenartige Fragen wie die Struktur von Glas, die Elektronentherorie der Metalle, die spezifische Wärme von Gasen und die Eigenschaften makromolekularer Stoffe besprochen.
Es ist überraschend zu sehen, in wie verschiedenartigen Problemen die Entropie eine wichtige Rolle spielt. Zusammenfassende Übersichten, wie die hier vorliegende, können dem Bedürfnis nach Synthese entgegenkommen, das sich bei der fortschreitenden Spezialisierung von Wissenschaft und Technik immer deutlicher manifestiert.

Nur im Buchhandel erhältlich

WEITERE BÜCHER IM KATALOG 1960/61

PHILIPS FACHBÜCHER

PHILIPS

DEUTSCHE PHILIPS GMBH

VERLAGS-ABTEILUNG · HAMBURG 1

FILED IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad, Kandelstr. 4.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weitergeliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany